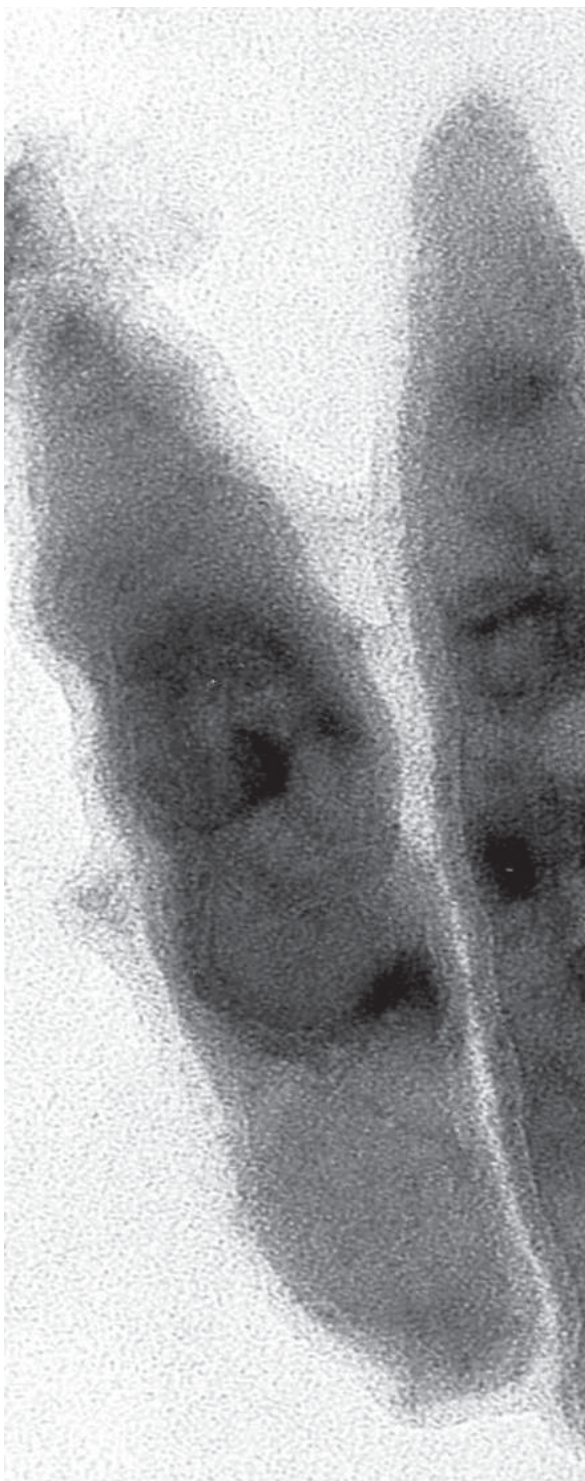




El presente artículo está basado en la investigación "Nanoelipsoides de Fe y FeCo con microestructuras diseñadas bioinspiradas en la bacteria magnetotáctica: síntesis y estudios magnéticos", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2013, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2013.

Estudio del mecanismo de magnetización en nanoelipsoides de Fe con microestructuras diseñadas, bioinspiradas en la bacteria magnetotáctica

CARLOS LUNA CRIADO*,
RAQUEL MENDOZA RESÉNDEZ**



Premios
de investigación
UANL 2013

Para entender las propiedades de un material magnético es necesario esclarecer qué fuentes de anisotropía predominan. Éstas establecen la orientación preferencial de la magnetización en ausencia de campos magnéticos y, junto a otros factores, determinan la estructura de dominios del material y el proceso de inversión de la magnetización. Por ello, uno de los retos principales de la física del magnetismo es entender los principios subyacentes en las diferentes formas de anisotropía.

En este aspecto, las nanoestructuras y películas delgadas son de especial interés, debido a que en estos sistemas aparecen nuevas fuentes de anisotropía como consecuencia de su baja dimensionalidad. Por ejemplo, en las *nanoestructuras unidimensionales 1D* (nanoalambres, nanotubos, nanoelipsoides y

*Universidad Autónoma de Nuevo León, FCFM. Contacto: carlos.lunacd@uanl.edu.mx

** Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME

nanocintas), la forma anisotrópica del material suele ser la fuente de anisotropía magnética predominante, en detrimento de las anisotropías *magnetocristalina* y *magnetoelástica*, las cuales suelen gobernar las propiedades magnéticas de los materiales en bulto. Estas nanoestructuras han sido objeto de estudio desde hace más de seis décadas, y se han propuesto varios modelos teóricos para los mecanismos de inversión de la magnetización que tendrían lugar en ellas.¹⁻⁶ No obstante, cabe mencionar que considerando los modos de inversión de la magnetización matemáticamente posibles, según el *problema de la nucleación de Brown*,³⁻⁶ los valores del campo coercitivo (H_C) esperados para partículas monodominio con anisotropía de forma son mayores que los observados experimentalmente.⁵ Esto es, probablemente, debido a que las ecuaciones lineales de Brown solamente se han podido resolver analíticamente, imponiendo fuertes restricciones que se alejan de las características de los sistemas reales. En particular, estos modelos no consideran los efectos de las interacciones entre las partículas ni contribuciones adicionales a la anisotropía efectiva del sistema, como las de la anisotropía de superficie⁷ y la anisotropía de intercambio magnético.^{8,9} Por tanto, sus estimaciones no deben considerarse como un cálculo riguroso, sino como un estudio del caso ideal, útil como guía para entender la complejidad del caso realista.⁵

Otro modelo teórico empleado frecuentemente para explicar los valores del campo coercitivo de nanoestructuras con anisotropía de forma, como nanoelipsoides⁴ y nanoalambres,^{10,11} es el modelo de las cadenas de esferas de Jacobs y Bean.² En éste se estudian los procesos de inversión de la magnetización que pueden ocurrir en cadenas lineales de esferas monodominio.² Sin embargo, es importante destacar que la gran mayoría de los sistemas experimentales estudiados no están constituidos realmente por cadenas de esferas.¹² Es interesante seña-

lar a este respecto que los nanocristales magnéticos biomineralizados intracelularmente por bacterias magnetotácticas presentan excelentes cualidades para el estudio experimental de nanocadenas magnéticas. Tales nanocristales, denominados *magnetosomas*, generalmente se alinean en el interior de las bacterias, en una o más cadenas lineales con sus ejes de fácil magnetización, alineados preferentemente a lo largo del eje de la cadena, y proporcionan a la bacteria un momento magnético neto que le sirve como magnetorreceptor de las líneas de fuerza del campo magnético terrestre.¹³⁻¹⁵ Desafortunadamente, los problemas que entrañan el cultivo masivo de dichas bacterias dificultan la explotación comercial y científica de dichos magnetosomas.^{14,15}

En trabajos recientes, desarrollados por los autores, se han diseñado e implementado algunas estrategias de síntesis para la preparación de nanoelipsoides magnéticos uniformes de Fe y FeCo con microestructuras diseñadas.¹⁶⁻¹⁸ Estas nanoestructuras presentan el gran atractivo de combinar una morfología elipsoidal con una microestructura constituida por cadenas de nanocristales magnéticos monodominio alineados con orientaciones controlables, y presentan claras semejanzas con los magnetosomas de la bacteria magnetotáctica. El método empleado se basa en la síntesis y posterior reducción con hidrógeno de nanocristales de hematites autoensamblados en nanoarquitecturas alargadas. En estos trabajos se lograron controlar de manera flexible la composición y la elongación de los nanoelipsoides finales, la orientación de los cristalitos monodominio magnéticos (con las direcciones $\langle 110 \rangle$ o $\langle 001 \rangle$, aproximadamente orientadas a lo largo del eje longitudinal del nanoelipsoide), su tamaño (de 32 a 16 nm) y el tipo de sus arreglos (cadenas simples, cadenas dobles frustradas y cadenas dobles), mediante la modificación controlada de la relación axial de las nanoestructuras de hematites iniciales, el tiem-

po de reducción y la presencia de recubrimientos adicionales.

En el presente artículo se hace una revisión de este método enfocada en el estudio detallado de la evolución de la microestructura de nanoelipsoides de hierro y sus respuestas magnéticas en función del tiempo empleado en el proceso de reducción. En la explicación de las propiedades magnéticas, se hace especial énfasis en la competencia entre los efectos de las interacciones magnetostáticas entre los nanoelipsoides y las anisotropías de forma y de intercambio magnético, comparando los valores de coercitividad obtenidos experimentalmente con los predichos por el modelo de las cadenas. Más información sobre el método desarrollado y las dependencias de las propiedades físico-químicas de los nanoelipsoides con otros parámetros de síntesis se encuentra en otras publicaciones recientes.¹⁶⁻¹⁸

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras

El método empleado para la obtención de nanoelipsoides magnéticos se basa en la reducción controlada de nanoarquitecturas autoensambladas de hematites en atmósferas de hidrógeno.¹⁶

Las nanopartículas de hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) precursoras se sintetizaron mediante la hidrólisis de soluciones acuosas de hierro (III), inducida a 100°C con la presencia de urea.¹⁹⁻²¹ Para ello, se calentaron en un horno a 100°C soluciones acuosas con 0.1 M de perclorato de hierro (III), 0.1 M de urea y 4.5 mmol dm⁻³ de fosfato dihidrogenado de sodio. Durante este proceso, las soluciones se mantuvieron inalteradas en tubos de ensayo cerrados durante 48 horas.

Para obtener nanoelipsoides de hierro, la muestra de hematites se redujo a $\alpha\text{-Fe}$, mediante trata-

mientos térmicos, bajo un flujo continuo de gas hidrógeno (99,99%).^{16,21} El flujo de hidrógeno aplicado fue de 40 l/h, la temperatura de tratamiento térmico fue de 400°C y el tiempo de reducción, t_R , varió en diferentes experimentos, fijándolo en 0.5, 1, 2, 3, 4 o 5 horas. Las muestras obtenidas se identificaron según estos tiempos: Fe-0.5h, Fe-1h, Fe-2h, Fe-3h, Fe-4h y Fe-5h, respectivamente. Luego, con la finalidad de pasivar la superficie de las partículas de $\alpha\text{-Fe}$ y evitar una oxidación posterior de la muestra al ponerla en contacto con el aire, se hizo incidir sobre las muestras gas N₂ previamente burbujeado en un matraz que contenía etanol.

Para dispersar las partículas de la muestra Fe-4h en una matriz de alcohol polivinílico (PVA), las partículas se dispersaron en una solución acuosa de PVA con una relación en peso de 1.8% en agitación mecánica vigorosa a 90°C durante 30 minutos. Después, la solución se congeló bruscamente con nitrógeno líquido y se dejó secar la suspensión resultante a temperatura ambiente durante diez días.

Técnicas de caracterización

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases presentes en las muestras con un difractómetro Siemens D5000, con radiación K α de Cu. Las longitudes de coherencia media (LCM) perpendiculares a los planos cristalográficos de las muestras (determinados mediante los índices de Miller h, k y l) se denotaron con D_{hkl} , y se calcularon con la ecuación de Scherrer:²²

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho del pico de difracción, y θ es el ángulo de difracción. El tamaño y forma de las partículas se examinaron por microscopía electrónica de barrido

(MEB) con un microscopio NanoSEM FEI-Nova 200, y por microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio FEI-TITAN kV 80-300, operando con un voltaje de 300 kV. Las muestras se depositaron sobre rejillas de cobre tipo *lacey-carbon*. Durante los estudios de MET y MEB no hubo evidencia de transformaciones estructurales o químicas de las muestras. Los valores promedio y estándar de la longitud y anchura de las partículas se determinaron mediante un análisis estadístico de las dimensiones observadas en las micrografías MET de más de 100 partículas.

Para obtener más información acerca de la microestructura de las partículas, se utilizó difracción de electrones de área seleccionada y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se analizaron al hacer transformadas rápidas de Fourier (FFT). Las medidas magnéticas se llevaron a cabo con un magnetómetro de muestra vibrante S-VSM (Quantum Design), midiendo las muestras en forma de polvo compactado o embebidas en PVA. El volumen de activación V_a se determinó con la siguiente ecuación:²³

$$V_a = K_B T / H_f M_s \quad (2)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, H_f es el campo de fluctuación, y M_s es la magnetización de saturación. El valor de H_f se determinó como la relación entre la viscosidad magnética (S) y la susceptibilidad irreversible (χ_{ir}) del sistema. Para determinar el coeficiente S , la muestra estudiada se saturó previamente con un campo positivo (+3T). Después, se aplicó un campo desmagnetizador (un campo negativo), H_D , y se midió la magnetización en función del tiempo. Esta medición se repitió con diferentes valores de H_D . Los valores de S se obtuvieron mediante el ajuste de las curvas de tiempo

experimentales M vs. tiempo, con la siguiente expresión:

$$M(t) = M(0) - S \ln(t) \quad (3)$$

De esta manera, la viscosidad magnética se obtuvo como una función de los campos H_D . El máximo de esta función fue el utilizado en la estimación de V_a . El procedimiento para determinar el valor de la susceptibilidad irreversible fue el siguiente: en primer lugar, se aplicó un campo (+3T) para saturar la muestra. Después se aplicó y removió un campo desmagnetizador H_D . En seguida se registró el valor de la magnetización remanente como una función de H_D . La curva M vs. H_D obtenida es la denominada *curva de desmagnetización DC* (DCD, por sus siglas en inglés). La derivada de esta curva da la dependencia de la susceptibilidad irreversible con H_D . El valor máximo fue el considerado en la estimación de V_a .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de las nanoarquitecturas elipsoidales de hematites

El patrón de DRX de la muestra precursora (figura 1a) corresponde a una única fase cristalina de hematites (Joint Committee on Powder Diffraction Standards fichero No. 33-0664).

Las micrografías de MEB y de MET revelaron que esta muestra está constituida por nanoelipsoides planos uniformes con un ancho promedio de 55 ± 5 nm, y una longitud promedio de 245 ± 25 nm. Dada su morfología aplanada, los nanoelipsoides tendieron a caer sobre las rejillas MET, con su plano paralelo al de las rejillas, y no en una posición inclinada.

Las imágenes de MET (figura 2b) mostraron que estos nanoelipsoides tienen una estructura *granulada* formada por pequeñas unidades nanométricas autoensambladas. Esta estructura es consistente con

el mecanismo de formación propuesto por Ocaña *et al.*,²⁰ basado en la agregación espontánea de partículas primarias de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Las micrografías MET de alta resolución (figura 2c) mostraron que las unidades nanométricas son monocristales altamente orientados dentro de los nanoelipsoides, con la dirección cristalográfica $\langle 0001 \rangle$ dirigida a lo largo del eje del nanoelipsoide (figura 3). Cabe destacar que las longitudes de coherencia medias (LCM) estimadas a partir de las curvas de DRX ($D_{104} = 44 \text{ nm}$) presentan valores más próximos a las dimensiones de los agregados que al tamaño de los nanocristales. La orientación de los nanocristales también fue confirmada mediante estudios de patrones de difracción de electrones de un nanoelipsoide aislado. En la figura 2d se muestra un patrón típico constituido por *spots* ligeramente alargados (formando pequeños arcos) que pueden indexarse en el eje de zona $[1-10]$ de la hematites. Esto confirma que los nanocristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ están altamente orientados. El ángulo máximo de desorientación estimado al medir el arco definido por los *spots* fue de 10° (figura 2d).

La morfología de estas nanoarquitecturas y la alta orientación de los nanocristales que las constituyen, ambas fundamentales para el estudio presente, se relacionan directamente con la concentración relativa de aniones PO_4^{3-} en el medio de reacción.¹⁶ Dadas las relaciones esteoquímicas y geométricas entre este aditivo y los planos cristalográficos de la hematites, los monocristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adsorben de forma selectiva los aniones PO_4^{3-} en las caras superficiales paralelas al eje c .^{24,25} Esta adsorción selectiva provee a la superficie de los nanocristales de una distribución de cargas eléctricas que introduce nuevas interacciones anisótropas en el sistema, las cuales determinan la dirección $[001]$ como la preferencial para la agregación de los nanocristales, y favorecen la formación de nanoarquitecturas *pseudomonocristalinas* con una morfología alargada.¹⁶

Estudio microestructural y morfológico de los nanoelipsoides de Fe

Las curvas de DRX de las muestras obtenidas en diferentes etapas del proceso de reducción (figura 1a) indicaron que se empiezan a formar núcleos de hierro metálico a partir de los 30 minutos del tratamiento de reducción.

Los estudios por MET mostraron que la uniformidad y morfología de los nanoelipsoides no experimentaron cambios significativos después de aplicar los tratamientos térmicos; sin embargo, se observó que las dimensiones de los nanoelipsoides se reducen ligeramente, según se aumenta el tiempo de re-

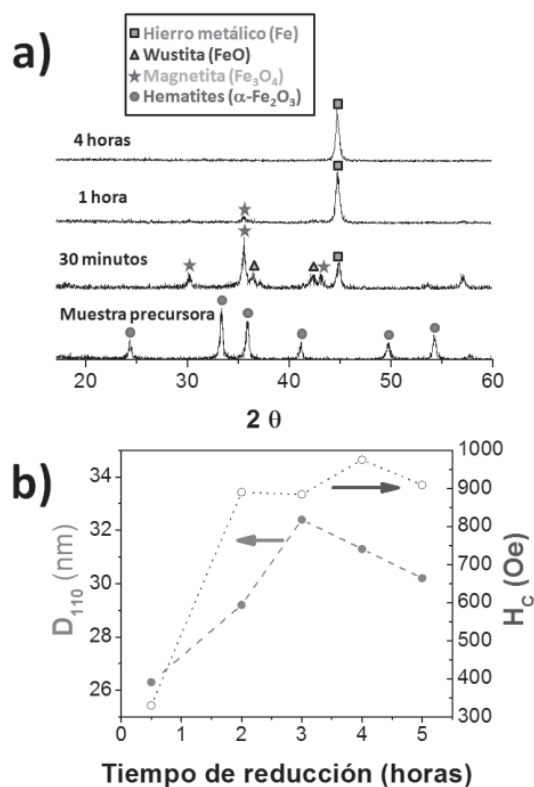


Fig. 1. a) Patrones de DRX de los nanoelipsoides de hematites, antes y después de someterlos a un tratamiento térmico en una atmósfera de H_2 durante 0.5, 1 y 4 horas. b) Evolución de D_{110} y el campo coercitivo de los nanoelipsoides con el tiempo empleado en los tratamientos térmicos.

ducción (figuras 4, 5 y 6). Las imágenes de MET de alta resolución mostraron que los nanocristales de hematites iniciales experimentaron un crecimiento secundario por coalescencia, al mismo tiempo que se transformaron a Fe metálico y formaron nanocristales magnéticos ensamblados en las nanoestructuras nanoelipsoidales. Estos nanocristales aparecen en las imágenes MET recubiertos por una capa superficial en tono más claro, cuyo espesor tiende a disminuir, según aumenta el tiempo de reducción. Este recubrimiento corresponde a la capa superficial de óxido formada durante el proceso controlado de pasivación.

Las imágenes MET de alta resolución y los patrones de difracción de electrones mostraron que también el tipo de arreglo y la orientación de dichos nanocristales variaron con el tiempo de reducción. En la figura 4b se muestra una imagen de alta resolución de un nanoelipsoide tratado durante una hora. En esta imagen se distingue el corazón metálico del

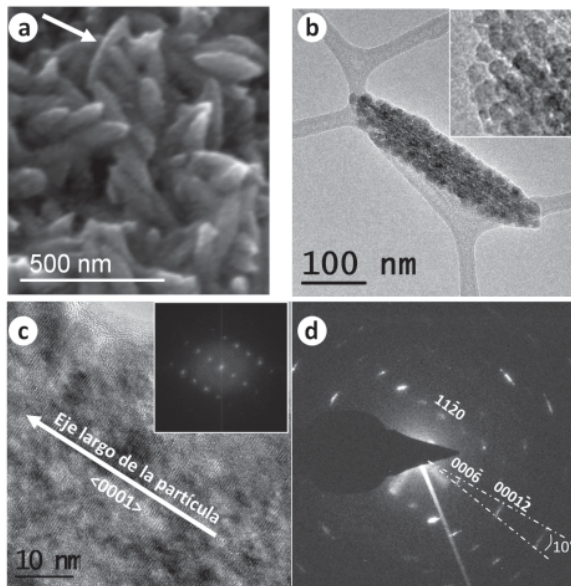


Fig. 2. Micrografías de MET y MEB de los nanoelipsoides de hematites: a) Imagen de MEB. b) Imágenes de MET de un nanoelipsoide. c) Imagen MET de alta resolución del mismo nanoelipsoide de la imagen b). La figura interior es la correspondiente imagen FFT. d) Patrón de difracción de electrones del nanoelipsoide de la imagen b).

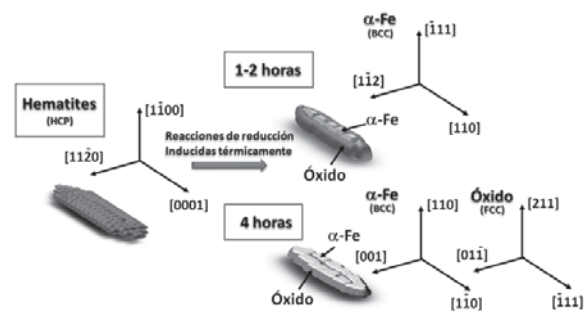


Fig. 3. Representación esquemática de las microestructuras observadas en las muestras a diferentes tiempos de reducción.

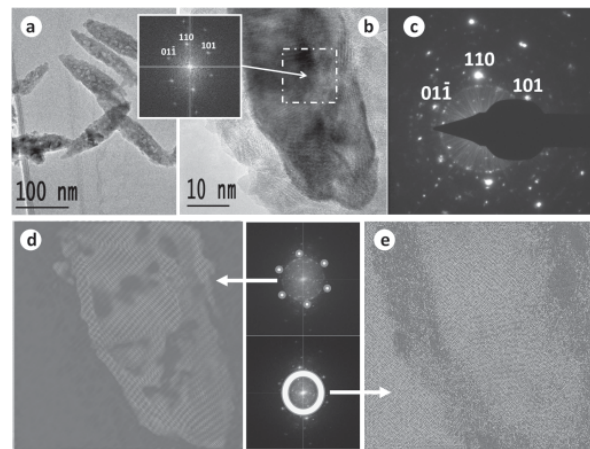


Fig. 4. a) y b) Imágenes de MET de la muestra obtenida después de aplicar un tratamiento de reducción durante una hora. La imagen interior es la imagen FFT de la zona marcada con el cuadrado discontinuo. c) Patrón de difracción de electrones obtenido para el nanoelipsoide de la parte b). d) Imagen construida a partir de la aplicación de filtros en el espacio de Fourier de los spots correspondientes a la fase de α -Fe. e) Imagen construida a partir de la aplicación de filtros en el espacio de Fourier de los spots correspondientes a la espinela.

nanoelipsoide visto en la dirección $\langle -111 \rangle$ (ver imagen FFT en el recuadro) con los planos (110) del α -Fe orientados en la dirección perpendicular de la partícula (ver representación esquemática en la figura 3). Por otro lado, se observa que la capa de óxido superficial está formada por nanocristales no orientados. La estructura corazón/coraza de estos nanoelipsoides se evidenció claramente en las imágenes obtenidas mediante los filtrados, en el espacio de Fourier, de los *spots* correspondientes a cada fase y empleando el algoritmo de la inversa FFT (figuras 4d y e).

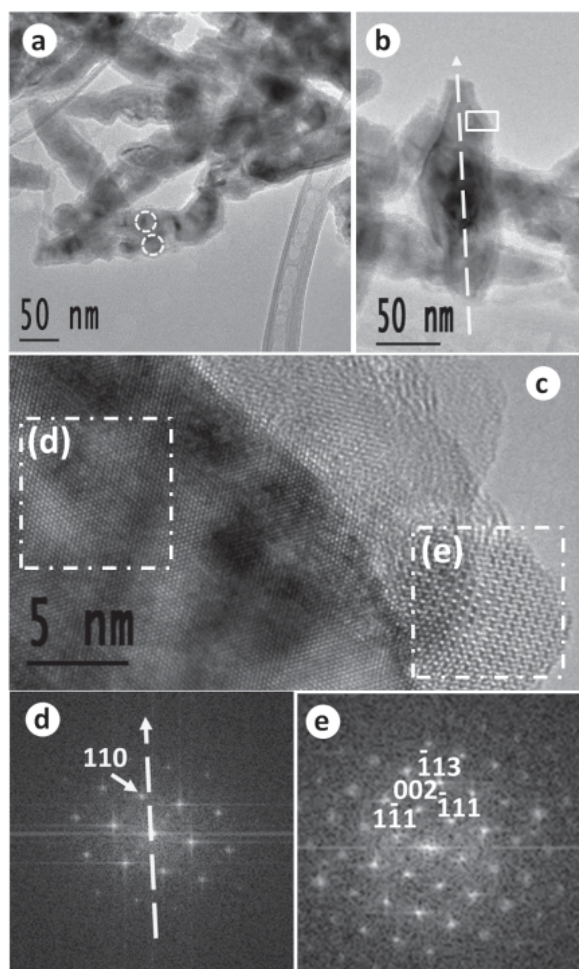


Fig. 5. *a) y b)* Imágenes de MET de la muestra obtenida después de aplicar el tratamiento térmico de reducción durante dos horas. La flecha discontinua indica la dirección del eje de un nanorod. *c)* Imagen de MET de alta resolución de la sección del nanorod de la imagen *b)* marcado con un recuadro; *d)* y *e)* imágenes FFT de las secciones marcadas en la imagen *c)*. El patrón de la imagen *d)* corresponde al eje de zona $[-111]$ del α -Fe. El patrón de la imagen *e)* se ha indexado con el eje de zona $[110]$ de la magnetita.

Estas observaciones son consistentes con los análisis de difracción de electrones. El patrón presentado en la figura 4c está formado por *spots* ligeramente alargados que pueden indexarse con el eje de zona $[-111]$ del α -Fe. Además, también se distinguen en este patrón varios anillos bien definidos, asociados a un óxido de hierro con estructura tipo espinela (Fe_3O_4 o γ - Fe_2O_3). Estos resultados sugieren que los núcleos metálicos del nanorod son monocristales de α -Fe, y que están orientados con la dirección $[110]$ (que

es la dirección del eje magnético medio para un cristal α -Fe con anisotropía magnetocristalina predominante), a lo largo del eje del nanorod. Además, también se concluye que los núcleos de α -Fe están recubiertos por una capa delgada de óxido superficial compuesta de pequeños cristallitos desorientados.

Después de dos horas de aplicar el tratamiento térmico de reducción, se observó que el tamaño de los núcleos de hierro aumentó y que, en algunos nanorods, tendieron a ordenarse formando cadenas dobles (figura 5a). Las imágenes de MET de alta resolución mostraron que los núcleos de Fe metálico permanecieron orientados con la dirección $[110]$, aproximadamente, dirigida a lo largo del eje de los nanorods (figuras 5c-e). Por otra parte, se observó que algunos de los cristallitos de la capa superficial de óxido tienden a orientarse con las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$ paralelas a las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ del Fe, respectivamente (figura 3).

Los nanorods tratados durante cuatro horas presentaron características microestructurales substancialmente diferentes (figura 6). Dichos nanorods exhibieron una estructura peculiar formada por un nanocristal de hierro en cada extremo de la partícula y dos cadenas lineales de nanocristales en el centro de la partícula. A este tipo de arreglo lo denominamos *cadenas dobles frustradas* (ver figura 6b y la representación esquemática en la figura 3). Aunado a este cambio de arreglo de los nanocristales, se observó una pequeña disminución en los valores de D_{110} (figura 1a).

La figura 6c muestra un patrón típico de difracción de electrones de un nanorod de esta muestra. Los *spots* observados pueden indexarse con el eje de zona $[211]$ de la magnetita. Algunos de éstos aparecen reforzados, probablemente debido a la superposición de *spots* correspondientes a los planos (044) de la espinela y (002) del α -Fe (figura 6c). Esto

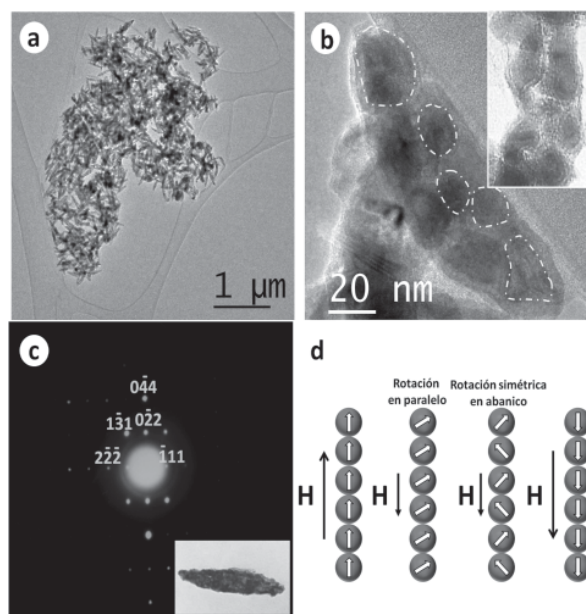


Fig. 6. *a)* y *b)* Imágenes de MET de la muestra obtenida después de aplicar un tratamiento de reducción durante cuatro horas. Las líneas discontinuas remarcán el entorno de algunos núcleos. *c)* Patrón de difracción de electrones obtenido para el nanoelipsoide de la imagen interior. *d)* Representación esquemática de los modos de inversión de la magnetización de rotación en paralelo y rotación simétrica en abanico del modelo de las cadenas de Jacobs y Bean.²

sugiere que los núcleos de hierro están bien alineados, y que su orientación está relacionada con la orientación de la capa de óxido. La relación propuesta por Nishiyama-Wassermann²⁶⁻²⁸ para las orientaciones de materiales con fases cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo (esto es, $\{1-10\}_{\text{Fe}} \parallel \{1-11\}_{\text{espinela}}$ y $\langle 001 \rangle_{\text{Fe}} \parallel \langle 0-11 \rangle_{\text{espinela}}$ o $\{-110\}_{\text{Fe}} \parallel \{-111\}_{\text{espinela}}$ y $\langle 110 \rangle_{\text{Fe}} \parallel \langle 211 \rangle_{\text{espinela}}$) es consistente con estos resultados. Asumiendo esta relación epitaxial bien conocida, la dirección $\langle -111 \rangle$ del óxido (que se encuentra aproximadamente a lo largo del eje longitudinal de la partícula¹⁶) debe coincidir con la dirección $\langle 1-10 \rangle$ del $\alpha\text{-Fe}$, y la dirección $[001]$ (es decir, la dirección del eje de fácil magnetización para un cristal de $\alpha\text{-Fe}$ con anisotropía magnetocristalina predominante) debe ser perpendicular al eje del nanoelipsoide (figura 3).

Cuando el tratamiento térmico se extendió hasta cinco o más horas, la uniformidad y la morfología

elipsoidal de las partículas se perdió debido a procesos de sinterización.

Las propiedades microestructurales de los nanoelipsoides obtenidos convierten a este sistema de nanopartículas en un excelente modelo experimental, útil para la contrastación y complementación de diversos modelos teóricos micromagnéticos.

Con el fin de confirmar la naturaleza magnética monodominio de los núcleos metálicos de los nanoelipsoides, se estimó su volumen de activación V_a . Este parámetro indica cuál es el volumen efectivo en el que se produce la rotación coherente de los momentos atómicos.²³ La estimación de V_a se realizó asumiendo una forma esférica perfecta y con el protocolo descrito en la sección de técnicas experimentales. La figura 7 muestra la dependencia de la susceptibilidad irreversible y la viscosidad magnética de los nanoelipsoides tratados durante cuatro horas, en función del campo desmagnetizador aplicado. El valor estimado de V_a para esta muestra fue de $7,570 \text{ nm}^3$, siendo $\sim 24 \text{ nm}$ el diámetro efectivo asociado a este volumen. Este tamaño es muy cercano al diámetro medio de los nanocristales observados por MET y a la longitud de coherencia media perpendicular al plano (110) , D_{110} , los cuales, a su vez, son menores que el tamaño crítico monodominio esperado para el $\alpha\text{-Fe}$. Estos datos indican que los nanocristales metálicos son monodominios magnéticos, y que el mecanismo de inversión de la magnetización de los nanoelipsoides se lleva a cabo mediante un modo de inversión incoherente.

En la figura 1b se presenta la dependencia del campo coercitivo de los nanoelipsoides, medido a temperatura ambiente, en función del tiempo empleado en los tratamientos térmicos. Se observó que H_C aumentó con el incremento del tiempo de reducción hasta las cuatro horas. Esto sugiere que la anisotropía efectiva del sistema aumenta con la formación de cadenas dobles frustradas. A partir de este

tiempo, el valor de H_C disminuye, porque las nanopartículas empiezan a perder su morfología anisotrópica debido a crecimientos por sinterización.

Las propiedades magnéticas de la muestra obtenida a las cuatro horas de tratamiento se compararon con las predicciones del modelo de las cadenas de esferas de Jacobs y Bean.² En este modelo, sólo se consideran las interacciones magnetostáticas entre las esferas, de modo que se desprecian los efectos de las interacciones entre cadenas, de la agitación térmica y de fuentes de anisotropía magnética, como las anisotropías magnetocristalina, de superficie y de intercambio magnético. En el análisis presente, se consideran dos mecanismos de inversión de la magnetización propuestos por Jacobs y Bean: la rotación de los momentos magnéticos en paralelo y la rotación simétrica en abanico (“fanning”),² los cuales se representan esquemáticamente en la figura 6d. De acuerdo con este modelo, un conjunto de cadenas lineales con un número n de esferas monodominio, alineadas en paralelo con la dirección del campo aplicado y cuya inversión de la magnetización se produce a través del mecanismo de rotación paralela, tienen un campo coercitivo que se estima con la siguiente expresión:

$$H_C = \pi K_n M_S \quad (4)$$

En cambio, si la inversión de la magnetización se produce a través del mecanismo simétrico, el campo coercitivo se estima con la siguiente expresión:

$$H_C = \frac{\pi M_S}{6} (6K_n - 4L_n) \quad (5)$$

donde:

$$L_n = \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{i \leq \frac{n+1}{2}} \frac{n-(2i-1)}{n(2i-1)^3} \quad M_n = \sum_{i=1}^{\frac{n-2}{2}} \sum_{i \leq \frac{n}{2}} \frac{n-2i}{n(2i)^3} \quad (6)$$

$$K_n = L_n + M_n = \sum_{i=1}^n \frac{n-i}{ni^3}$$

Para cadenas orientadas al azar, el campo coercitivo asociado al primer mecanismo es 52.1% menor que el estimado para las cadenas alineadas a lo largo de la dirección del campo aplicado. Sin embargo, en el caso del mecanismo de rotación simétrica, el modelo predice que el valor de H_C de cadenas orientadas al azar debería ser ligeramente superior que el esperado con las cadenas alineadas a lo largo de la dirección del campo excitador, con un factor de $H \approx 1.1$.²

El valor de H_C a temperatura ambiente de la muestra obtenida a las cuatro horas de tratamiento fue ~ 950 Oe, cuando se midió en forma de polvo compactado. Este valor es considerablemente más grande que el campo coercitivo máximo calculado para una partícula monodominio de α -Fe con una anisotropía magnetocristalina predominante ($2K_1/M_S$, $H_C \approx 560$ Oe, donde K_1 es la constante de anisotropía²⁹), y notablemente mayor que los valores observados en nanopartículas de hierro con un diámetro alrededor de 30 nm, a temperatura ambiente.^{30,31} Esto sugiere que la anisotropía de forma es la fuente de anisotropía predominante en el sistema a temperatura ambiente. No obstante, los valores de H_C predi-

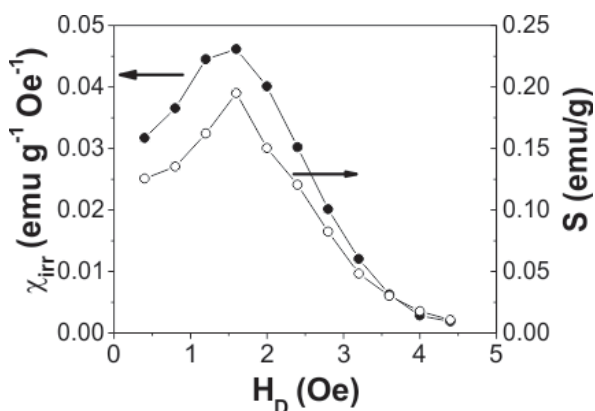


Fig. 7. Dependencia de la susceptibilidad irreversible y la viscosidad magnética de la muestra Fe-4h en función del campo desmagnetizador aplicado.

chos por el modelo de las cadenas de esferas, al asumir el mecanismo de rotación coherente y la rotación simétrica en abanico, son considerablemente mayores que los obtenidos experimentalmente (1,615 y 1,470 Oe, respectivamente, ambos calculados considerando el número promedio de cristales alineados $n \approx 6$ y una orientación de las cadenas aleatoria). Esta diferencia entre los valores experimentales y los esperados puede atribuirse principalmente a los efectos térmicos y a los efectos de las interacciones entre las cadenas, que no se consideran en este modelo, y que deben conducir a la reducción del campo coercitivo del arreglo de nanoelipsoides.³² Para reducir la importancia de estos efectos en los resultados experimentales, los nanoelipsoides se dispersaron en una matriz de PVA, con una concentración de nanoelipsoides en peso de 1.8%, y se midió el ciclo de histéresis magnética a 2 K, después de enfriar la muestra en ausencia de campos magnéticos (figura 8). La coercitividad medida en estas condiciones fue de 1,415 Oe (es decir, 96% del valor teórico del modelo de rotación simétrica en abanico).

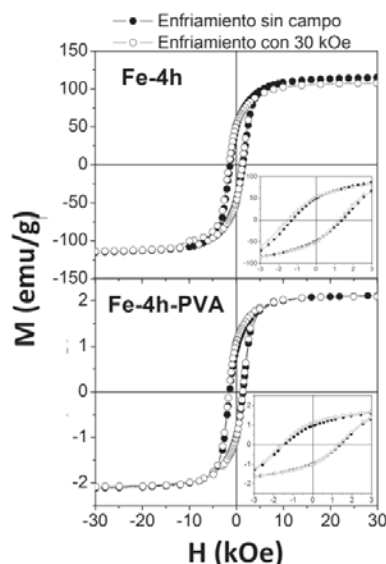


Fig. 8. Ciclos de histéresis de las muestras a) Fe-4h y b) Fe-4h-PVA, medidos a 2K mediante enfriamientos con y sin campos.

Por otra parte, se observó que los ciclos de histéresis medidos a 2 K aparecen más abiertos (con incrementos de H_C , $\Delta H_C = 110$ y 46 Oe para las muestras Fe-4h y Fe-4h-PVA, respectivamente), y desplazados a lo largo del eje del campo (con campos de desplazamiento $H_{\text{Desp}} = 118$ y 124 Oe, respectivamente) cuando se midieron después de enfriar la muestra y con un campo aplicado de 30 kOe. Esto indica que la anisotropía efectiva del sistema se enaltece al inducir un acoplamiento magnético entre la capa superficial de óxido y los núcleos metálicos a baja temperatura, el cual representa una fuente de anisotropía de intercambio magnético.⁹

Finalmente, es importante destacar que las partículas sintetizadas en el presente trabajo tienen varias similitudes con las cadenas de magnetosomas de las bacterias magnetotácticas; sin embargo, presentan diferentes composiciones. Mientras que los magnetosomas son de magnetita (Fe_3O_4) o greigita (Fe_3S_4), en nuestros nanoelipsoides los núcleos magnéticos son de hierro metálico. Como consecuencia, sus campos coercitivos, magnetización remanente y magnetización de saturación tienen valores considerablemente más altos que los encontrados en las cadenas de magnetosomas y, por tanto, nuestros nanoelipsoides son más apropiados para su explotación en aplicaciones magnéticas duras, como el almacenamiento magnético ultradenso de información y energía. Por otro lado, podrían presentar un potencial prometedor en diversas aplicaciones en el área biomédica. Por ejemplo, una vez conjugados con ciertos ligandos que puedan interactuar selectivamente con patógenos o biomoléculas, los nanoelipsoides magnéticos se podrían explotar en el diseño de bioseparadores y biosensores magnéticos. Asimismo, podrían emplearse como sistemas de vectorización de fármacos en el tratamiento terapéutico de enfermedades.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han preparado de forma exitosa nanoelipsoides de Fe estabilizados mediante la reducción térmica de nanoarquitecturas pseudomonocristalinas de hematites con flujos de hidrógeno. Dichos nanoelipsoides están constituidos por núcleos monocristalinos de α -Fe, recubiertos por una capa de óxido, con una estructura tipo espinela (magnetita o maguemitita). El tamaño de estos núcleos y su ordenamiento en cadenas se modificó con la variación del tiempo de reducción (de 0.5 a 5 horas), evolucionando desde la formación de una sola cadena a la formación de cadenas dobles dentro del nanoelipsoide. El estudio de las propiedades magnéticas de los nanoelipsoides mostró que el modelo de las cadenas predice satisfactoriamente los valores de H_c encontrados, cuando los efectos térmicos y de las interacciones entre los nanoelipsoides se minimizan. Por otra parte, se infirió que la fuente predominante de la anisotropía magnética del sistema es la anisotropía de forma a temperatura ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas se puede inducir una anisotropía de intercambio magnético adicional, por medio de enfriamientos con campos, originada por el acoplamiento magnético efectivo en la interfase, entre la capa de óxido y los nanocristales de Fe metálico, haciendo que la anisotropía efectiva del sistema se vea enlatecida.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la preparación de nanoelipsoides magnéticos mediante la reducción con hidrógeno de nanoarquitecturas alargadas compuestas de nanocristales de hematites altamente orientados. En particular, se estudia el efecto del tiempo de reducción en las propiedades microestructurales y magnéticas de los nanoelipsoides, y se presta especial

atención al estudio de las fuentes de anisotropía magnética presentes en el sistema y el posible mecanismo de inversión de la magnetización.

Palabras clave: Anisotropía magnética, Nanoelipsoides, Monodominios magnéticos.

ABSTRACT

In this work, the preparation route of magnetic nanoellipsoids by the hydrogen reduction of elongated nanoarchitectures composed by highly oriented hematite nanocrystals is revised. In particular, the effect of the reduction time on the microstructural and magnetic properties of the nano-ellipsoids is studied with special attention on the different magnetic sources and the possible magnetization reversal mechanism.

Keywords: Magnetic anisotropy, Nanoellipsoids, Magnetic single-domains.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M. C. Enrique Díaz Barriaga, por su excelente ayuda técnica en el MET. Asimismo, agradecen a Conacyt el apoyo recibido con los proyectos CB84478 y CB83468, y a la UANL con el proyecto Paicyt 2009-IT 147-09.

REFERENCIAS

1. E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth. Phil. Trans. Roy. Soc. A240 (1948) 599-644.
2. I.S. Jacobs y C.P. Bean. Phys Rev 100 (1955) 1060-1067.
3. W.F. Brown Jr. Phys. Rev. 105 (1957) 1479-1482.
4. A. Aharoni. Phys. Stat. Sol. 16 (1966) 3-41.
5. A. Aharoni. IEEE Transactions On Magnetism Mag-22 (1986) 478-483.

6. A. Aharoni. *J. Magn. Magn. Mat.* 196 (1999) 786-790.
7. Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche y J.M. D. Coey. *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8715-8717.
8. W.H. Meikljohn y C.P. Bean. *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413-1414.
9. J. Nogués y I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203-232.
10. Y. Peng, H.L. Zhang, S.L. Pan, H.L. Li. *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 7405-7408.
11. Q. Zhan, Z. Chen, D. Xue, F. Li, H. Kunkel, X. Zhou, R. Roshko, G. Williams. *Phys. Rev. B* 66 (2002) 134436.
12. L. Zhang y A. Manthiram. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3462-3467.
13. R.E. Dunin-Borkowski, M.R. McCartney, R.B. Frankel, D.A. Bazylinski, M. Pósfai y P.R. Buseck. *Science* 282 (1998) 1868-1870.
14. D. Schüler. *J. Molec. Microbiol. Biotechnol.* 1 (1999) 79-86.
15. J. Xie, K. Chen y X. Chen. *Nano Research* 2 (2009) 261-278.
16. R. Mendoza-Reséndez, C. Luna, E. D. Barriga-Castro, P. Bonville y C. J. Serna. *Nanotechnology* 23 (2012) 225601.
17. R. Mendoza-Reséndez, C. Luna. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 7577-7581.
18. R. Mendoza-Reséndez, C. Luna. *Patente MX/a/2013/005103*.
19. M. Ozaki, S. Kratochvil y E. Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.* 102 (1984) 146-151.
20. M. Ocaña, M.P. Morales y C.J. Serna. *J. Colloid Interface Sci.* 212 (1999) 317-323.
21. R. Mendoza-Reséndez, M.P. Morales y C.J. Serna. *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2004) 1139-1142.
22. B.D. Cullity y S.R. Stock. *Elements of X-ray diffraction* (Prentice may: New Jersey) 2001.
23. P. Gaunt. *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 4129-4132.
24. V. Barron, M. Herruzo and J. Torrent. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 52 (1988) 647-651.
25. N.J. Reeves and S. Mann. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3875-3880.
26. S.R. Keown and D.J. Dyson. *J. Iron Steel Inst.* 204 (1966) 832-836.
27. P.G. Caceres and K. Habib. *Materials Characterization* 35 (1995) 213-219.
28. M.A. Rösler, H. Hofmeister and H. Jackusch. *J. Magn. Magn. Mat.* 162 (1996) 377-382.
29. C. Kittel. *Rev. Mod. Phys.* 21 (1949) 541-583.
30. R. Fernández-Pacheco, M. Arruebo C. Marquina, R. Ibarra, J. Arbiol and J. Santamaría. *Nanotechnology* 17 (2006) 1188.
31. G.S. Chaubey and J. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 2279-2282.
32. D. Farrell, Y. Cheng, R. W. McCallum, M. Sachan and S. A. Majetich. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13409-13419.

Recibido: 1 de agosto de 2013

Aceptado: 9 de septiembre de 2013