

CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CORE/SHELL BIMAGNÉTICAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Gabriel Lavorato(1), Horacio Troiani(2), Enio Lima Jr.(1), Roberto Zysler(1), Elin Winkler(1)

(1) División Resonancias Magnéticas. Centro Atómico Bariloche. CNEA-CONICET. Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Argentina.

(2) Grupo de Física de Metales. Centro Atómico Bariloche. CNEA-CONICET. Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Argentina.

Email: lavorato@cab.cnea.gov.ar

La posibilidad de combinar diferentes materiales a escala nanométrica da lugar a nuevas propiedades físicas y posibilita el desarrollo de nuevas aplicaciones. En particular, la fabricación de nanopartículas bimagnéticas, que combinen diferentes fases con distinto orden y anisotropía magnética, permite el diseño de nuevos materiales con propiedades controladas[1,2]. Por ejemplo, al reducir el tamaño de las nanopartículas la energía de anisotropía magnética disminuye, haciéndose comparable a la energía térmica, e imponiendo un límite a la estabilidad del momento magnético (conocido como límite superparamagnético). El recubrimiento de estas partículas con un material magnético duro[3] permite aumentar la anisotropía efectiva del material y de esta manera aumentar la estabilidad magnética y el campo coercitivo, H_c . La habilidad de manipular estas propiedades permite emplear partículas tanto en aplicaciones médicas que requieren comportamiento superparamagnético; como en desarrollos que requieren estabilidad del momento magnético, por ejemplo para almacenamiento magnético de información, imanes permanentes o almacenamiento de energía. La comprensión y manipulación de las propiedades físicas en la nanoescala depende de la capacidad de caracterizar y controlar la morfología, composición y naturaleza de las interfaces de las nanopartículas en función de su tamaño. En este trabajo se presenta la fabricación y estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de distintos sistemas de nanopartículas con estructura *core/shell* compuestas de un núcleo antiferromagnético (AFM) de CoO recubierto de un óxido ferrimagnético (FiM) de CoFe_2O_4 . El estudio se realizó en función del tamaño de las nanopartículas, el cual varía entre 5 y 11 nm de diámetro, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y magnetometría DC. Las nanopartículas fueron fabricadas mediante descomposición de Acetilacetatos de Fe(III) y Co(II) en Difeniléter o Benciléter, asistida por Ácido Oleico y Oleilamina. El tamaño de las mismas se controló ajustando la concentración de surfactantes y el proceso de calentamiento. Las dimensiones, morfología y la formación de aglomerados se estudiaron a través de la combinación de imágenes TEM de campo claro (BF), campo oscuro (DF) y alta resolución (HR), así como experimentos de DRX. Por ejemplo, en la figura 1 se muestran distintas imágenes TEM de nanopartículas de 5 nm y aglomerados de nanopartículas de 11 nm; las imágenes de campo oscuro obtenidas con una fracción del haz difractado en la orientación (111) de CoFe_2O_4 permitieron confirmar la morfología *core/shell* y estimar un espesor del recubrimiento entre 1.5 y 2.5 nm. A través de imágenes de HRTEM se evaluaron las distancias entre planos cristalográficos, lo que contribuyó a la identificación estructural de los nanocristales; mientras que imágenes de campo claro se emplearon para evaluar la dispersión de tamaños. A su vez, se discuten las distintas técnicas y protocolos de análisis de las imágenes obtenidas por microscopía frente a la caracterización de nanopartículas con estructura *core/shell*. En cuanto a las propiedades magnéticas, se observó que el campo coercitivo y la cuadratura magnética aumentan notablemente en nanopartículas bimagnéticas con respecto a nanopartículas monofásicas de CoFe_2O_4 . Por ejemplo, para nanopartículas de 5 nm de diámetro de $\text{CoO}@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ se obtuvo, a 5 K, un $H_c \sim 30.8$ kOe y $M_R/M_S \sim 0.77$, en comparación con nanopartículas monofásicas de CoFe_2O_4 de dimensiones similares donde se obtuvo un $H_c \sim 14.5$ kOe y $M_R/M_S \sim 0.47$. Para nanopartículas bimagnéticas de dimensiones mayores, contrariamente a lo que se observa en nanopartículas monofásicas, el campo coercitivo disminuye debido a que disminuye la relación superficie/volumen y como consecuencia hay una menor contribución específica del acople en la interfaz a la anisotropía efectiva del sistema. La estructura y morfología encontradas permiten explicar las propiedades magnéticas y su dependencia con el tamaño de las nanopartículas. En síntesis, en este trabajo demostramos que a través del control de las dimensiones y la

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

morfología de nanopartículas bimagnéticas es posible sintonizar las propiedades magnéticas de nuevos materiales.

REFERENCIAS

- [1] G.C. Lavorato, D. Peddis, E. Lima Jr, H.E. Troiani, E. Agostinelli, D. Fiorani, R.D. Zysler, E.L. Winkler (2015) "Magnetic interactions and energy barrier enhancement in core/shell bimagnetic nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* 119(27):15755-15762.
- [2] G.C. Lavorato, E. Lima Jr, D. Tobia, D. Fiorani, H.E. Troiani, R.D. Zysler, y E.L. Winkler, (2014) "Size effects in bimagnetic CoO/CoFe₂O₄ core/shell nanoparticles", *Nanotechnology* 25(35):5704 (9pp).
- [3] V. Skumryev, S. Stoyanov, y Y. Zhang, (2003) "Beating the superparamagnetic limit with exchange-bias", *Nature* 423:19-22.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen por la financiación a la ANPCyT Argentina a través del proyecto PICT-2012- 0492, al CONICET Argentina a través del proyecto PIP 112- 20110100519 y a la UNCuyo Argentina a través de los proyectos 06- C404 y C011.

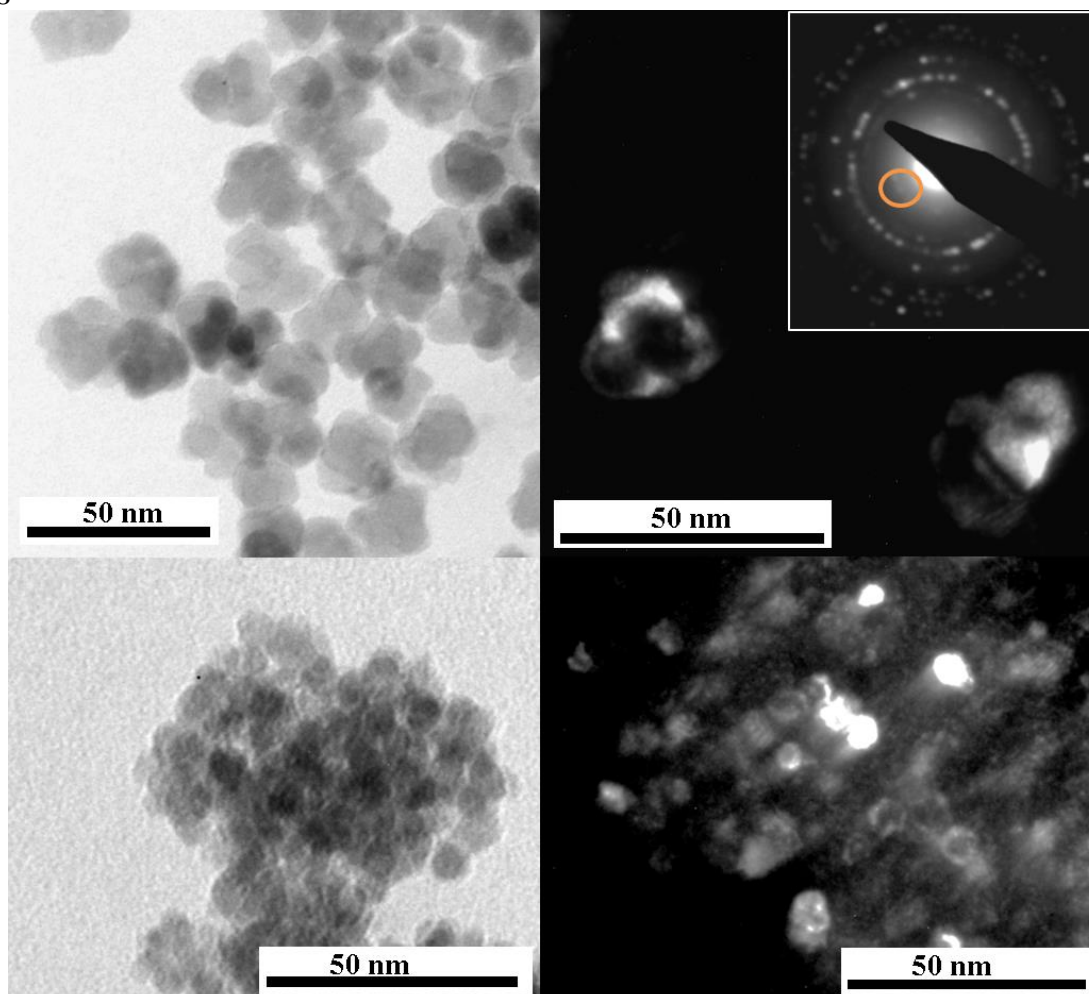
FIGURAS

Figura 1. Imágenes TEM de campo claro (izquierda) y campo oscuro y difracción de electrones (derecha) de nanopartículas de composición CoO@CoFe₂O₄ con morfología *core/shell* y diámetro medio de 11 nm (arriba) y 5 nm (abajo).