

# Nanoelipsoides de Fe y FeCo con microestructuras diseñadas bioinspiradas en la bacteria magnetotáctica

Carlos Luna Criado\*, Raquel Mendoza-Reséndez\*\*

\*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas-UANL

\*\*FIME-UANL

carlos.lunacd@uanl.edu.mx, raquel.mendozars@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*En esta investigación se proponen y analizan algunas estrategias de síntesis para la preparación de nanoelipsoides magnéticos uniformes con microestructuras diseñadas, que presentan claras similitudes con el arreglo de los magnetosomas (pequeños nanocristales magnéticos) biomineralizados por la bacteria magnetotáctica. Dadas sus propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente, el material resultante puede emplearse como imanes permanentes nanoscópicos en campos tan diversos como el registro de información de alta densidad, biosensores y bioseparadores magnéticos, y en terapias basadas en el suministro de fármacos y/o tratamientos de hipertermia localizados.*

## PALABRAS CLAVE

Nanoelipsoides, nanoestructuras magnéticas, cadenas de monodominios magnéticos, bacteria magnetotáctica.

## ABSTRACT

*In the present contribution, we propose and analyze some synthetic strategies for the preparation of uniform magnetic nanoellipsoids with tailored microstructures that exhibit similarities to the arrangement of the magnetosomes (small magnetic nanocrystals) biomineralized by magnetotactic bacteria. Given their hard magnetic properties at room temperature, the resulting nanoellipsoids can be used as permanent nanomagnets in a large variety of technological fields, including information recording media, magnetic bioseparators and biosensors, localized hyperthermia therapies and drug delivery.*

## KEYWORDS

Nanoellipsoids, magnetic nanostructures, chains of magnetic monodomains, magnetotactic bacteria.

## INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras magnéticas con morfologías anisótropas son de gran interés científico y tecnológico. Su estudio nos ofrece oportunidades excepcionales para identificar y entender principios fundamentales de la física del magnetismo, asociados a fenómenos tales como los de la anisotropía magnética y el transporte eficiente de electrones polarizados. Por otra parte, el alcance tecnológico de estos



Artículo basado en el trabajo "Nanoelipsoides de Fe y FeCo con Microestructuras Diseñadas Bioinspiradas en la Bacteria Magnetotáctica: Síntesis y Estudios Magnéticos", el cual obtuvo el Premio de Investigación UANL 2013, en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en la Sesión Solemne del Consejo Universitario de la UANL, celebrada el 29 de agosto de 2013.

fenómenos es todavía difícil de imaginar, dando lugar a áreas aplicadas, todavía en construcción, tan promisorias como el registro magnético de información, tratamientos terapéuticos asistidos mediante campos magnéticos, el diseño de nuevos transductores y la emergente espintrónica, que está revolucionando el modo de almacenar y procesar la información.

Cabe destacar que, hasta hace poco, las investigaciones de las nanoestructuras magnéticas con morfologías anisótropas han avanzado relativamente poco en comparación con las de otros materiales de baja dimensionalidad, debido principalmente a que los materiales magnéticos suelen presentar hábitos de crecimiento isótropos. Es por ello que hay pocas técnicas y protocolos disponibles que han permitido obtener nanoestructuras magnéticas con morfologías alargadas de forma controlada. Algunas de ellas están basadas en técnicas de litografía,<sup>1</sup> de electro-hilado<sup>2</sup> o bien implican el uso de plantillas nanotexturadas o nanoporosas.<sup>3</sup> Estas limitaciones conllevan que varios problemas fundamentales y aplicados concernientes a los sistemas de baja dimensionalidad magnéticos estén dentro de los retos de la ciencia moderna.

Entre las nanoestructuras magnéticas unidimensionales, tales como nanoalambres y nanotubos, las cadenas de nanopartículas magnéticas monodominio merecen una atención especial, ya que son fundamentales para el estudio de interacciones magnéticas entre partículas monodominio y la comprensión de los procesos de la inversión de la magnetización en nanopartículas con morfologías alargadas.<sup>4,5</sup> Es por ello que es necesario disponer de modelos experimentales apropiados para el estudio de nanocadenas magnéticas, contrastando y complementando diversos modelos micromagnéticos. Es interesante señalar al respecto que los nanocristales magnéticos biomineralizados intracelularmente por un tipo de bacterias microaerófilas, denominadas bacterias magnetotáticas, presentan excelentes cualidades para el estudio fundamental y la aplicación tecnológica de nanopartículas magnéticas. Estos nanocristales biomineralizados se conocen con el término magnetosomas, y por lo general se ensamblan en el interior de la bacteria en una o más cadenas lineales con sus ejes de fácil imanación orientados a lo largo del eje de la cadena.<sup>6,7</sup> Estas nanopartículas son nanocristales ferrimagnéticos de

magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ).<sup>6,7</sup> Sus tamaños son típicamente de 35 a 100 nm, los cuales se encuentran dentro del rango del tamaño de partículas monodominio para estos materiales, y por encima del tamaño crítico superparamagnético a temperatura ambiente. Todas estas características están diseñadas biológicamente para proporcionar un momento magnético permanente a cada bacteria, que le permite orientarse y moverse paralelamente con las líneas del campo geomagnético.<sup>6,7</sup> Desafortunadamente, las dificultades para lograr un cultivo masivo de las bacterias magnetotáticas obstaculizan su explotación científica y comercial.<sup>7</sup> Por estas razones, el desarrollo de rutas sintéticas para preparar cadenas de nanocristales magnéticos análogos a los magnetosomas es un objetivo de gran relevancia.

Este reto nos motivó recientemente<sup>8-11</sup> a revisar algunos métodos de preparación sintéticos de nanoestructuras aplicando nuevos enfoques y estrategias, para obtener nanopartículas elipsoidales de Fe y de FeCo que presentan microestructuras diseñadas muy peculiares, similares a las cadenas de magnetosomas de las bacterias magnetotáticas. El método empleado se basa en los resultados previos encontrados en la reducción con hidrógeno de nanopartículas de hematites.<sup>12-14</sup>

En la contribución presente se describen y analizan los fundamentos de dichas metodologías, y se muestra como aplicando las estrategias propuestas se logró controlar de manera flexible la composición y la elongación de los nanoelipsoides de Fe y de FeCo, la orientación de los cristalitos monodominio magnéticos (con las direcciones  $\langle 110 \rangle$  ó  $\langle 001 \rangle$  aproximadamente orientadas a lo largo del eje longitudinal del nanoelipsoide), su tamaño (de 32 a 16 nm) y el tipo de sus arreglos en cadenas simples o cadenas dobles.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### Reactivos químicos empleados

En la síntesis de las muestras se utilizaron los siguientes reactivos tal como se recibieron: perclorato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , >98%, Fluka), urea (>99%, Merck), fosfato dihidrogenado de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , > 97%, Fluka), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 99.99+%, Sigma-Aldrich), nitrato de itrio ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, Aldrich) y nitrato de cobalto

( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >99%, Merck). El agua añadida en todos los experimentos se destiló tres veces.

### Síntesis de las partículas de hematites precursoras

Para preparar las muestras de hematites ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con relación axial (i.e. la relación entre la longitud de las partículas y su anchura) controlable, se calentaron en un horno a  $98^\circ\text{C}$  soluciones acuosas con perclorato de hierro (III) 0.1 M, urea 0.1 M y una concentración variable (0, 3.5, 4.5 o 5.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) de fosfato dihidrogenado de sodio. En este proceso, las soluciones se mantuvieron inalteradas en tubos de ensayo cerrados durante 48 horas.

Después de enfriar la mezcla resultante a temperatura ambiente, se separó el sólido precipitado de la solución madre mediante centrifugación, y se purificó varias veces con agua. Finalmente, se secó el polvo obtenido a  $50^\circ\text{C}$  en una estufa de secado. Las muestras resultantes se identificaron de acuerdo a la concentración de fosfato empleada: H-0mM, H-3.5mM, H-4.5mM y H-5.5mM, respectivamente.

### Reducción térmica de las partículas de hematites a hierro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ )

Para obtener partículas de hierro constituidas por nanocristales monodominio alineados en cadenas, las muestras de hematites precursoras (H-3.5mM, H-4.5mM y H-5.5mM) se redujeron a  $\alpha\text{-Fe}$  mediante tratamientos térmicos bajo un flujo continuo de gas hidrógeno (99,99%) de 40 l/h a  $400^\circ\text{C}$ . El tiempo de reducción en la mayoría de los experimentos fue de 4 horas. No obstante, se hicieron algunos experimentos con tiempos de reducción menores (1 ó 2 horas) con la finalidad de obtener mayor información acerca del proceso de reducción. Después de estos tratamientos térmicos, la fuente de calentamiento se retiró y las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, con el fin 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  $\text{N}_2$  previamente burbujeado en un matraz que contenía etanol. Las muestras resultantes obtenidas con tiempos de reducción de 4h se identificaron con los nombres: Fe-3.5mM, Fe-4.5mM y Fe-5.5mM, respectivamente.

### Obtención de nanoelipsoides de FeCo

Con el fin de obtener partículas de FeCo con morfología elipsoidal, los nanoelipsoides de hematites fueron recubiertos con una capa de cobalto antes de proceder al tratamiento térmico de reducción.<sup>10</sup> Para ello, se dispersaron 5 mmol de partículas de hematites (muestra H-4.5mM) en 150 ml de agua destilada empleando un baño de ultrasonido. A continuación, se añadieron 50 ml de una solución acuosa de nitrato de cobalto con una relación molar  $[\text{Co}]/[\text{Co}+\text{Fe}]$  del 10%. Después, el pH de la solución se ajustó a 10 con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la muestra se mantuvo bajo agitación durante 1 h. A continuación, se separaron las partículas por centrifugación, se purificaron con agua destilada y se secaron a  $50^\circ\text{C}$  durante 12 horas. La reducción de esta muestra se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, la muestra de hematites recubierta con cobalto se calentó a  $200^\circ\text{C}$  en vacío durante 3 horas, y después se redujo a una ferrita en una atmósfera de hidrógeno a  $360^\circ\text{C}$ . Posteriormente, esta muestra se recubrió con una cantidad adicional del 20% molar de cobalto para obtener nanoelipsoides finales de  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ . A continuación, los nanoelipsoides recubiertos se redujeron a la fase metálica por medio de calentamiento a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas en presencia de un flujo de hidrógeno de 40 l/h. Luego, la muestra se enfrió a temperatura ambiente bajo atmósfera de  $\text{H}_2$ . Finalmente, se hizo pasar a través de la muestra gas  $\text{N}_2$  humedecido con etanol con el fin de oxidar moderadamente la superficie de los nanoelipsoides para estabilizarlos. La muestra final fue identificada como FeCo-4.5mM.

### Nanoelipsoides de hierro recubiertos con itrio

Para recubrir los nanoelipsoides de hematites con un compuesto de itrio nos inspiramos en el método descrito por Aiken y Matijevic.<sup>15,16</sup> Brevemente, se dispersaron 50 mg de nanoelipsoides de hematites (muestra H-4.5mM) en 30 ml de agua destilada empleando un baño de ultrasonido durante 5 minutos. A continuación, se añadieron a la dispersión de partículas 50 ml de una solución acuosa de nitrato de itrio con 1.8 M de urea en agitación mecánica durante 15 minutos. En estos experimentos, el porcentaje molar de itrio  $\text{Y}/(\text{Y}+\text{Fe})$  se ajustó a 2, 4 y 6.

Posteriormente, la solución resultante se mantuvo en tubos de ensayo cerrados y se envejeció en un horno durante 2 horas a 90°C. Por último, las partículas fueron recuperadas por centrifugación y lavadas varias veces con agua destilada. La recolección del precipitado se realizó por filtración y se secó a 50°C en una estufa de secado. Posteriormente, estos nanoelipsoides fueron reducidos a su estado metálico mediante tratamientos térmicos bajo un flujo continuo de gas hidrógeno (99,99%) a 500°C. Las muestras obtenidas se identificaron con los nombres: Fe-4.5mM@Y2%, Fe-4.5mM@Y4% y Fe-4.5mM@Y6%, respectivamente.

### Técnicas de caracterización

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases presentes en las muestras utilizando un difractómetro Siemens D5000 con radiación  $K\alpha$  de Cu. Las longitudes de coherencia promedio (LCP) 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 a partir de la anchura a media altura (FWHM) del pico de la reflexión correspondiente utilizando la ecuación de Scherrer:<sup>17</sup>

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

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del pico de difracción y  $\theta_d$  es el ángulo de difracción. El tamaño y forma de las partículas fueron examinados por microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando un microscopio FEI-TITAN 80-300 kV operando a 300 kV. Las muestras fueron depositadas sobre rejillas de cobre tipo "lacey-carbon". Durante los estudios de MET no hubo evidencia de transformaciones estructurales o químicas de las muestras. Los valores promedio y desviación 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. La media y desviación estándar de la relación axial se determinó a partir de los valores obtenidos para cada partícula. Para obtener más información acerca de la microestructura de las partículas se utilizó difracción de electrones de área seleccionada (DEAS) y

microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fueron analizadas haciendo transformadas rápidas de Fourier (FFT) con el programa informático Digital Micrograph 3.11.1 (Gatan software, Inc). Los elementos presentes en las muestras se determinaron mediante espectrometría de emisión atómica con inducción de plasma acoplado (ICP-AES, Perkin-Elmer 5500), y en partículas individuales se llevaron a cabo análisis de espectrometría de energía dispersiva (EED). Las propiedades magnéticas de las partículas se estudiaron con un magnetómetro de muestra vibrante SQUID-VSM (Quantum Design). Las curvas de histéresis magnética se midieron con un campo máximo aplicado de 3T a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las nanoestructuras de hematites precursoras

Para obtener nanoelipsoides magnéticos se sintetizaron, primeramente, nanoestructuras de hematites ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) alargadas mediante la hidrólisis de soluciones de hierro (III) inducida térmicamente en presencia de urea e iones fosfato. Estas nanoestructuras, a diferencia de las nanoestructuras de hierro metálico y las aleaciones de Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>, pueden crecer con una gran variedad de morfologías anisótropas que dependen fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como la presencia de agentes surfactantes.

La figura 1a muestra los patrones de difracción de las nanoestructuras precursoras sintetizadas en presencia de diferentes concentraciones de fosfato dihidrogenado. Dichos patrones corresponden a una única fase cristalina consistente con la estructura tipo corundum de la hematites (Joint Committee on Powder Diffraction Standards fichero No. 33-0664).

Las imágenes de MET (ver figura 2) mostraron que la presencia de pequeñas concentraciones de fosfato de sodio en el medio de reacción modificaron substancialmente la morfología y uniformidad de las nanoestructuras de hematite. De esta forma, se encontró que la uniformidad y la relación axial de las partículas de hematites aumentó con el incremento de la relación de concentraciones entre iones fosfato y Fe<sup>+3</sup> (ver figuras 1b y 2a-d). Este cambio de

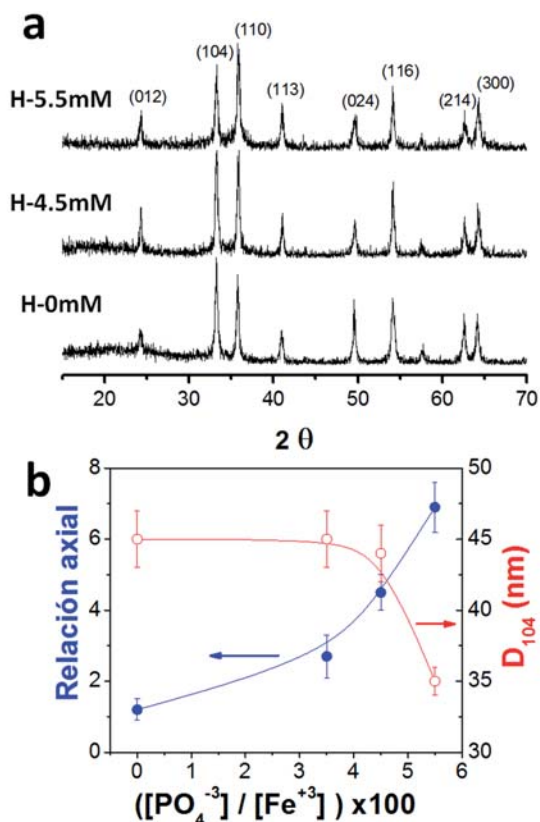


Fig. 1. a) Patrones de DRX de las muestras H-0mM, H-4.5mM y H-5.5mM. b) Dependencias de la relación axial y los valores de  $D_{104}$  de las muestras de hematites en función de la relación de concentraciones  $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Fe}^{3+}]$  empleada en su síntesis.

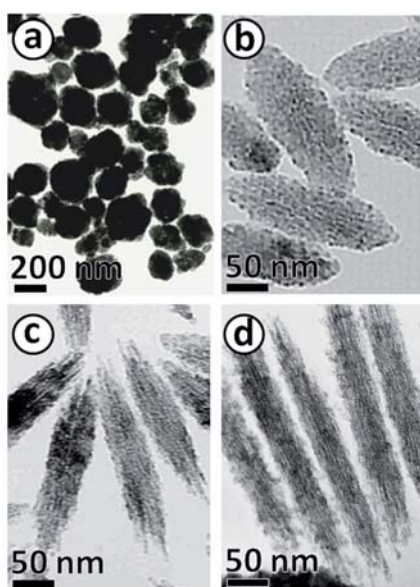


Fig. 2. Micrografías de MET de las muestras de hematites sintetizadas a) en ausencia de iones fosfato y con concentraciones de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  de b) 3.5, c) 4.5 y d) 5.5  $\text{mmol dm}^{-3}$ .

morfología, de partículas equiaxiales a nanoelipsoides, también se evidenció con el cambio de la relación de intensidades de los picos de DRX correspondientes a los planos (104) y (110), ver figura 1a.

Las imágenes MET de campo brillante y campo oscuro de los nanoelipsoides de hematites (figuras 3a y b) mostraron que los nanoelipsoides de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tienen una estructura interior constituida por cientos de nanopartículas primarias ensambladas con diámetros en torno a un orden de magnitud menor que la anchura de los nanoelipsoides. Por otra parte, las imágenes de MET de alta resolución revelaron que estas nanopartículas primarias son monocristales que están altamente orientados con la dirección  $\langle 001 \rangle$  dirigida a lo largo del eje del nanoelipsoide. Como ejemplo ilustrativo, la figura 3c muestra una imagen de MET de alta resolución cuya transformada rápida de Fourier es presentada en la figura 3d. El patrón observado en esta última imagen está constituido por puntos ligeramente alargados (formando pequeños arcos) que pueden indexarse en el eje de zona  $[1-10]$  de la hematites. Esto confirma que los nanocristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comparten la misma orientación dentro del nanoelipsoide. Por otra parte, se observa que la dirección cristalográfica  $[006]$  cae a lo largo del eje largo del nanoelipsoide.

Otra evidencia de la alta orientación de los nanocristales es que las longitudes de coherencia promedio,  $D_{104}$  (figura 1b), presentan valores más próximos al ancho de los nanoelipsoides que al tamaño de los nanocristales.

Estos resultados sugieren que el mecanismo de formación de los nanoelipsoides de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se basa en la agregación espontánea de nanopartículas monocristalinas primarias de hematites para formar estructuras ordenadas con morfología elipsoidal. Para verificar esta hipótesis, se tomaron alícuotas del medio de reacción a diferentes tiempos y se examinaron por MET. En la figura 4a se muestra una imagen de MET obtenida para una alícuota extraída transcurridas 30 horas de reacción en el experimento H-4.5 mM. En esta imagen se observan claramente nanopartículas primarias que tienden a agregarse en estructuras nanoelipsoidales.

La relación entre la relación axial de los nanoelipsoides y la concentración relativa de aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  (ver figuras 1b y 2a-d), así como la alta orientación de los nanocristales de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dentro de

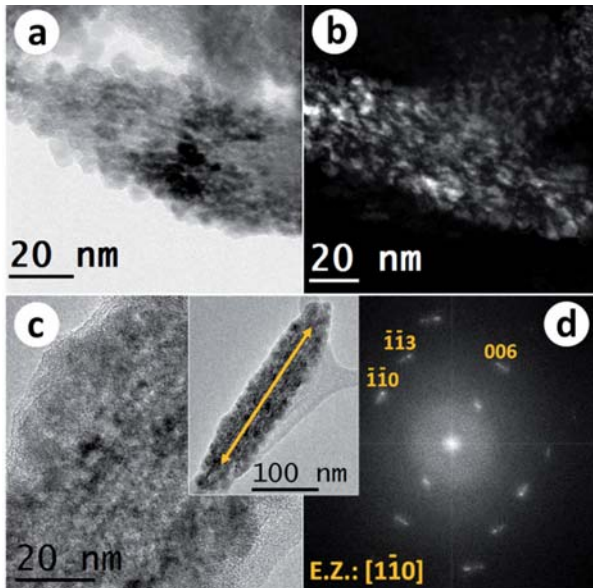


Fig. 3. Imágenes MET de a) campo brillante y b) de campo oscuro de una partícula de la muestra H-4.5mM. c) Micrografía MET de alta resolución de la partícula estudiada en la imagen anterior. La dirección del eje largo de la partícula está resaltada con una flecha doble. d) Transformada rápida de Fourier de la imagen c. Los puntos de este patrón han sido indexados al eje de zona [1-10] de la hematites.

las nanoarquitecturas elipsoidales, son consecuencias de la adsorción preferencial de los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  por las caras superficiales paralelas al eje c de la hematites. Esta adsorción selectiva puede explicarse teniendo en cuenta las relaciones estequímicas entre los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  y los huecos que presenta la estructura de la hematites en las mencionadas caras (ver fig. 4b).<sup>18</sup> De este modo, esta adsorción selectiva provee una cierta distribución de cargas eléctricas en la superficie de los nanocristales, la cual introduce nuevas interacciones anisótropas en el sistema que determinan la dirección [001] como la dirección preferencial para la agregación de los nanocristales, favoreciendo la formación de nanoarquitecturas con una morfología alargada (ver esquema representativo en figura 4c).

### Caracterización de los nanoelipsoides de $\alpha$ -Fe

Los patrones de DRX de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico (ver por ejemplo patrón de la muestra Fe-4.5mM en la figura 5) pueden indexarse considerando una única fase cristalina de hierro metálico (Joint Committee on Powder Diffraction Standards fichero No. 06-696).

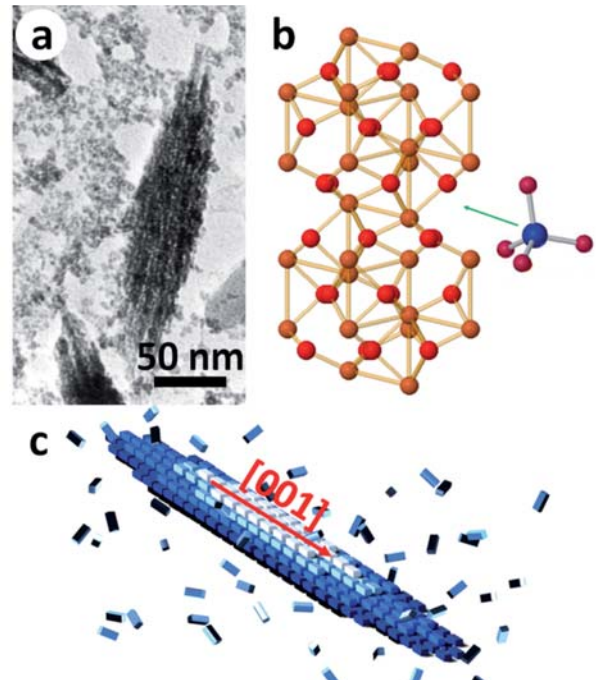


Fig. 4. a) Micrografía de MET de una alícuota extraída transcurridas 30 horas de reacción en el experimento H-4.5mM. b) Representación esquemática de la adsorción selectiva de aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  por las caras paralelas al eje c de la hematites. c) Representación idealizada del proceso de auto-ensamblaje de nanocristales de hematites en una nanoarquitectura con forma elipsoidal.

Es importante destacar que los valores de  $D_{110}$  fueron los mismos, dentro del error experimental, para las muestras Fe-3.5mM, Fe-4.5mM y Fe-5.5mM, siendo próximos a 30 nm.

Los estudios por MET mostraron que la uniformidad y morfología de las partículas no experimentaron cambios significativos después de aplicar los tratamientos térmicos reductores (ver figuras 6a y b), sin embargo, se observó que las dimensiones de los nanoelipsoides se redujeron ligeramente. Las imágenes de altos aumentos de MET (figura 6b y c) indicaron que, con el tratamiento térmico en presencia de flujos de hidrógeno, los nanoelipsoides de hematites no solo experimentaron una transformación cristalológica, sino que también aumentó el tamaño de los cristalitos. De este modo, en estas imágenes se observa que los nanoelipsoides están constituidos por sub-unidades con un núcleo oscuro de unos 30 nm de diámetro recubierto por una capa de pocos nm, asociada a la superficie de óxido formada durante el proceso controlado de pasivación, la cual aparece con un tono más claro.

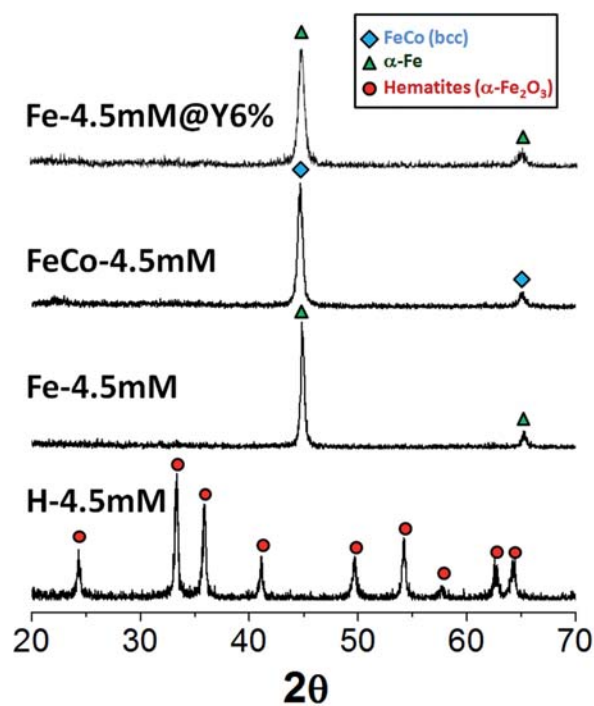


Fig. 5. Patrones de DRX de las muestras H-4.5mM, Fe-4.5mM, FeCo-4.5mM y Fe-4.5mM@Y6%.

Este óxido no fue detectado por difracción de rayos X (figura 5), probablemente debido a su pequeño tamaño de cristal.

La distribución de las subunidades en el interior de los nanoelipsoides dependió de las dimensiones de los nanoelipsoides de hematites iniciales y el tiempo de reducción, tal como se estudió con detalle en las referencias 8 y 10. En particular, se encontró que los nanoelipsoides después de un tratamiento térmico de 1 ó 2 horas, solo presentaron una cadena de sub-unidades alineadas. Esta estructura de una sola cadena de cristales se observó también en los nanoelipsoides de la muestra Fe-5.5mM. En cambio, los nanoelipsoides de las muestras Fe-3.5mM y Fe-4.5mM exhibieron una peculiar estructura formada por una sub-unidad en cada punta de la partícula y dos cadenas lineales de sub-unidades en el centro de la partícula (ver figuras 6b y c). A este tipo de arreglo lo llamamos cadenas dobles frustradas. En la figura 7a se muestra una representación esquemática de estos cambios.

### Caracterización de los nanoelipsoides de $Fe_xCo_{100-x}$

Tal como se demostró en otros trabajos,<sup>10,12</sup> es factible modificar la composición de los

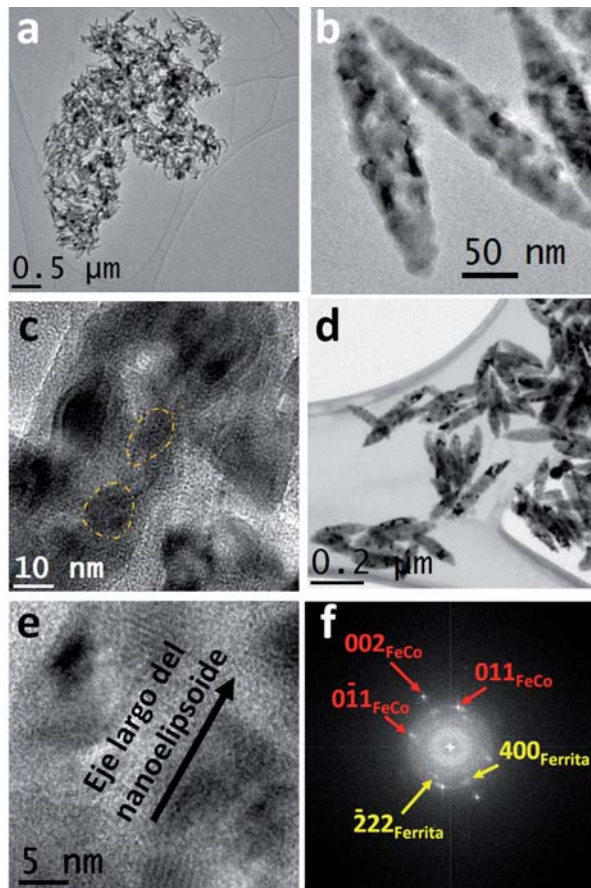


Fig. 6. a), b) y c) Imágenes de MET de la muestra Fe-4.5mM. En la imagen c, algunos núcleos metálicos están resaltados con líneas discontinuas. d) Imagen de MET de la muestra FeCo-4.5mM. e) Micrografía de MET de alta resolución de un nanoelipsoide de FeCo-4.5mM. f) Transformada rápida de Fourier de la imagen e.

nanoelipsoides y obtener nanoelipsoides de  $Fe_xCo_{100-x}$  ( $0 \leq x \leq 30$ ) recubriendo las nanopartículas de hematites iniciales con una capa de óxido de cobalto. Al reducir estos nanoelipsoides con el tratamiento térmico en atmósferas de hidrógeno, el cobalto se difunde dentro de la partícula obteniendo nanoaleaciones de  $Fe_xCo_{100-x}$ . Esto es posible dado que el radio de los átomos de Co es muy próximo al de los átomos de Fe. La figura 7b muestra una representación esquemática de este proceso.

Los nanoelipsoides de  $Fe_xCo_{100-x}$  presentaron las mismas características estructurales que los nanoelipsoides de  $\alpha$ -Fe. De este modo, presentaron núcleos metálicos monocristalinos, con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés), recubiertos por una capa de óxido. En la figura 6d se presenta una imagen de

MET de bajos aumentos de la muestra FeCo-4.5mM, donde se puede observar la uniformidad de estos nanoelipsoides.

En la figura 6e se muestra una imagen MET de alta resolución de un nanoelipsoide de  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ . La transformada rápida de Fourier de esta imagen (figura 6f) muestra un patrón de puntos que pueden indexarse con el eje de zona [100] de una aleación  $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$  con estructura bcc. De las imágenes 6e y f podemos concluir que la dirección [011] (que es la dirección del eje magnético medio para un cristal  $\alpha$ -Fe con anisotropía magnetocristalina predominante) cae a lo largo del eje del nanoelipsoide. Además, se detectaron puntos de difracción que se pueden asociar al eje de zona [110] de una ferrita, asociada a la capa superficial de óxido protectora, siendo la dirección  $\langle 100 \rangle$  coincidente con la dirección  $\langle 001 \rangle$  del  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ .

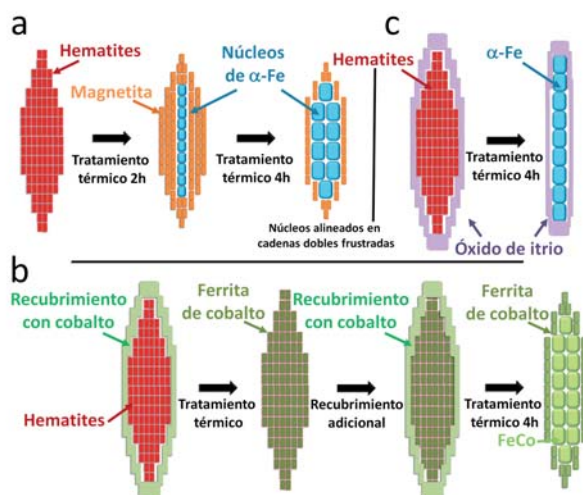


Fig. 7. Representaciones esquemáticas de las transformaciones estructurales y de composición observadas: a) durante el proceso de reducción de nanoelipsoides de hematites, b) durante el proceso de reducción de nanoelipsoides de hematites recubiertas con cobalto, y c) durante el proceso de reducción de nanoelipsoides de hematites recubiertos con itrio.

### Nuevas estrategias para el diseño de la microestructura de nanoelipsoides de $\alpha$ -Fe y $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}$

Los estudios presentados en la sección anterior han demostrado que los nanoelipsoides obtenidos presentan el gran atractivo de combinar una morfología elipsoidal con una microestructura constituida por cadenas de nanocristales magnéticos alineados,

mostrando claras semejanzas con los magnetosomas de la bacteria magnetotáctica. Esto los convierte en excelentes modelos experimentales útiles para la contrastación y complementación de diversos modelos teóricos micromagnéticos.<sup>8,10</sup> No obstante, con los protocolos descritos no se logró controlar ni el tamaño de los cristallitos metálicos ni su orientación dentro del nanoelipsoide, siendo ambos parámetros determinantes en las propiedades físicas de los nanoelipsoides. Es por ello que buscamos nuevas estrategias que mejoraran nuestra capacidad de controlar la microestructura de los nanoelipsoides. Con este fin, se trató de modular el crecimiento de los nanocristales durante el proceso de reducción mediante la introducción de tensiones internas adicionales dentro de los nanoelipsoides. Para ello, se recubrieron los nanoelipsoides de hematites iniciales con compuestos cuyos coeficientes de dilatación térmica lineal son diferentes a las fases en las que se transforma el nanoelipsoide durante el tratamiento térmico (magnetita y  $\alpha$ -Fe). De este modo, estos recubrimientos generan tensiones internas transversales producidas por las diferencias en la expansión térmica entre el nanoelipsoide y su recubrimiento durante el proceso de reducción con tratamientos térmicos en atmósferas de hidrógeno.<sup>10</sup> En este protocolo, el espesor y la naturaleza del recubrimiento son factores de control de las propiedades microestructurales de los nanoelipsoides finales.<sup>9</sup>

En el trabajo presente mostraremos los resultados obtenidos empleando recubrimientos de óxido de itrio. El itrio no se difunde al interior de las partículas, permaneciendo principalmente en la superficie del nanoelipsoide después del proceso de reducción térmica, tal como demostramos mediante caracterizaciones de XPS y otras técnicas analíticas en la referencia 10. No obstante, la presencia de estos recubrimientos no se detectó por difracción de rayos X debido a su naturaleza amorfa.

Estos recubrimientos tuvieron una fuerte influencia en el tamaño de los monocristales metálicos de los nanoelipsoides finales. En la figura 8f se muestra el valor de la longitud de coherencia promedio  $D_{110}$  de los nanoelipsoides tratados térmicamente en función de la relación molar  $[\text{Y}]/[\text{Y}+\text{Fe}]$ . De esta dependencia se puede deducir que el tamaño de los núcleos de los nanoelipsoides disminuye significativamente según aumenta el espesor del recubrimiento.



Por otra parte, los análisis realizados mediante difracción de electrones y MET de alta resolución indicaron que los recubrimientos también tuvieron una influencia en la orientación de los cristales metálicos y el tipo de arreglo que forman. Como ejemplo ilustrativo, mostraremos el caso de una muestra de nanoelipsoides de hierro recubiertos con itrio con una relación molar  $[Y]/[Y+Fe]$  del 6% (figura 8a). En la mayoría de estos nanoelipsoides, no se evidenció una estructura tipo cadenas dobles frustradas, sino que los nanocristales de Fe aparecieron alineados en solo una cadena recubiertos por un material amorfo, tal como se puede observar en las figuras 8b y c. La figura 8d muestra una imagen de MET de alta resolución de uno de los núcleos de hierro metálico de un nanoelipsoide de la muestra Fe-4.5mM@Y6%. En ella se observan franjas reticulares que pueden asociarse a la estructura bcc del hierro proyectada a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  (véase también la imagen de FFT correspondiente en la figura 8e).

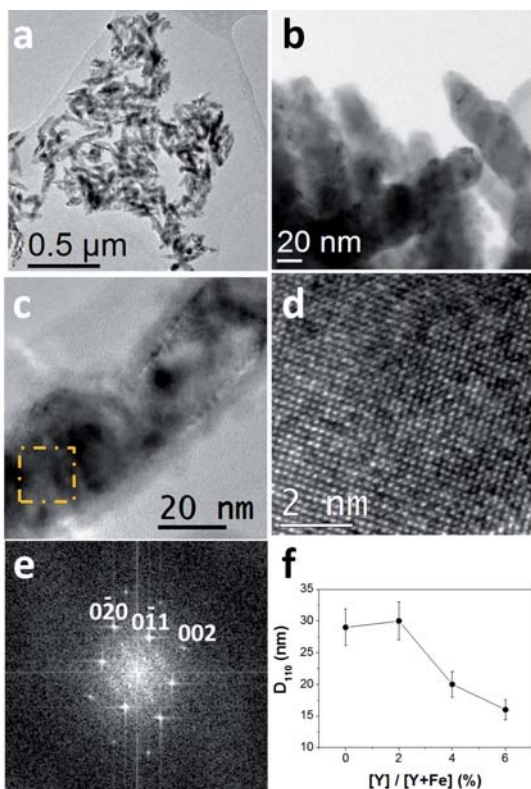


Fig 8. a), b) y c) Micrografías de MET de la muestra Fe-4.5mM@Y6%. d) Imagen de MET de alta resolución correspondiente a la región resaltada en la imagen c) con un cuadro discontinuo. e) Transformada rápida de Fourier de la imagen d. f) Dependencia de las longitudes de coherencia  $D_{110}$  de los nanoelipsoides de  $\alpha$ -Fe en función de la cantidad de itrio en sus recubrimientos.

Además, se encontró que la dirección  $\langle 001 \rangle$  (es decir, la dirección del eje de fácil magnetización para un cristal  $\alpha$ -Fe con anisotropía magnetocristalina predominante) es aproximadamente paralela al eje largo del nanoelipsoide. Estas mismas características la presentaron el resto de los núcleos de este nanoelipsoide.

### Propiedades magnéticas de los nanoelipsoides de $\alpha$ -Fe y de $Fe_xCo_{100-x}$ , y su potencial tecnológico

La peculiar microestructura de los nanoelipsoides obtenidos, constituida por nanocristales magnéticos alineados en cadenas, y el alto nivel de control que nos aportan los métodos de preparación propuestos sobre el tamaño, tipo de arreglo y orientación de los nanocristales dentro de los nanoelipsoides, convierten a este sistema de partículas en un excelente modelo experimental útil para la contrastación y complementación de diversos modelos teóricos micromagnéticos<sup>8,10</sup>, el estudio de los efectos de las interacciones dipolares en un sistema de nanopartículas<sup>8</sup> y el estudio de la competencia de diversas fuentes de anisotropía en partículas alargadas.<sup>11</sup> Es importante resaltar que el tamaño de los núcleos metálicos de los nanoelipsoides es menor que el tamaño crítico monodominio esperado para nanopartículas de  $\alpha$ -Fe y de FeCo,<sup>19</sup> por lo que es esperable que éstos núcleos sean monodominios magnéticos. Esta hipótesis fue corroborada en las referencias 8 y 10 realizando diversos estudios magnéticos.

La figura 9 muestra los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente de algunas de las muestras estudiadas en la contribución presente. En estas curvas se observa que estas muestras presentan valores altos de campo coercitivo, magnetización remanente e imanación de saturación debido a su anisotropía de forma. Estos valores varían dependiendo del tamaño de los núcleos, el tipo de alineamiento de los núcleos (cadenas simples o dobles frustradas) arreglo y su composición.<sup>10</sup> En relación con estas propiedades, es importante destacar que los valores del campo coercitivo encontrados son considerablemente más grandes que el campo coercitivo máximo esperado para una partícula monodominio de  $\alpha$ -Fe con una anisotropía magnetocristalina predominante ( $2K_1/MS \approx 560$  Oe,

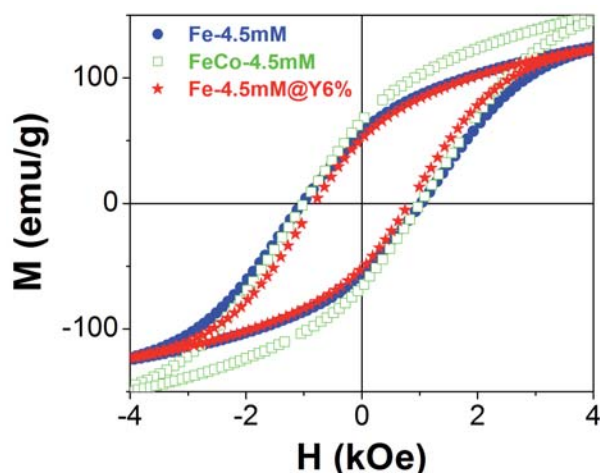


Fig. 9. Ciclos de histéresis obtenidos para las muestras Fe-4.5mM, FeCo-4.5mM y Fe-4.5mM@Y6% a temperatura ambiente.

donde  $K_1$  es la constante de anisotropía<sup>20</sup>), y notablemente mayor que los valores observados experimentalmente en nanopartículas de hierro con un diámetro alrededor de 30 nm a temperatura ambiente.<sup>21</sup> Esto sugiere que la anisotropía de forma es la fuente de anisotropía predominante en el sistema a temperatura ambiente. Por otra parte, estos valores se incrementan considerablemente si la temperatura de medición se reduce a pocos grados Kelvin,<sup>8,11</sup> lo cual es esperable para un arreglo de cristales ferromagnéticos con tamaños de pocas decenas de nanómetros.

Las propiedades magnéticas duras de nuestro sistema de nanopartículas implican elevadas pérdidas de energía durante su histéresis, factor que junto a las reducidas dimensiones de los nanoelipsoides los hacen muy atractivos para su uso como material base para el diseño de medios flexibles de almacenamiento de información o de energía. Por otro lado, podrían presentar un futuro prometedor en diversas aplicaciones dentro del área biomédica. Por ejemplo, se podrían emplear en el diseño de biosensores y bioseparadores basados en el reconocimiento, anclaje y recolección magnética de biomoléculas y agentes patógenos. Asimismo, los nanoelipsoides magnéticos podrían emplearse en terapias de tumores cancerígenos transportando fármacos antineoplásicos y a su vez emplearse como diminutos centros de irradiación de calor (42-55°C) para destruir selectivamente células cancerígenas sin dañar a los tejidos sanos adyacentes. Estos

tratamientos térmicos localizados se basarían en que los nanoelipsoides disipan energía en forma de calor cuando se encuentran en el seno de un campo magnético alterno por medio de la rotación de su momento magnético (relajación de Néel) y la rotación de los nanoelipsoides producida por el torque ejercido por el campo aplicado (relajación browniana).

## CONCLUSIONES

En la contribución presente se han establecido procedimientos de preparación de nanoelipsoides de Fe y FeCo con una microestructura constituida por nanocristales monodominio alineados con la misma orientación formando una o dos cadenas dentro de los nanoelipsoides, de forma similar a como aparecen alineados los magnetosomas de la bacteria magnetotáctica. Las técnicas desarrolladas permiten modificar de forma controlada y reproducible la composición y la elongación de los nanoelipsoides magnéticos, la orientación de los nanocristales, su tamaño y el tipo de sus arreglos. Esto conduce a su vez a la modulación de sus propiedades magnéticas, las cuales se caracterizan por sus altos valores de coercitividad, magnetización remanente y de magnetización de saturación debido a que presentan una alta anisotropía magnética gobernada principalmente por su morfología alargada. Estas propiedades magnéticas duras, adaptables a las necesidades específicas de una aplicación determinada, proveen a estos nanoelipsoides de un gran potencial tecnológico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M. C. Enrique Díaz Barriga su excelente ayuda técnica en el MET. Asimismo, agradecen al Dr. Carlos J. Serna y a la Dra. M. Puerto Morales sus valiosos comentarios. Esta investigación fue financiada por CONACYT con los proyectos CB84478 y CB83468, y la UANL con el proyecto Paicyt2009-IT 147-09.

## REFERENCIAS

1. T.-K. Chung, S. Keller, G. P. Carman. Electric-field-induced reversible magnetic single-domain evolution in a magnetoelectric thin film. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 132501.

2. H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan. Electrospinning of Fe, Co, and Ni Nanofibers: Synthesis, Assembly, and Magnetic Properties. *Chem. Mater.* 2007, 19, 3506-3511.
3. V. M. Prida, K. R. Pirola, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez. Self-Organized Magnetic Nanowire Arrays Based on Alumina and Titania Templates. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, 272-285.
4. I. S. Jacobs, C. P. Bean. An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets. *Phys. Rev.* 1955, 100, 1060-1067.
5. L. Zhang y A. Manthiram. Experimental study of ferromagnetic chains composed of nanosize Fe spheres. *Phys. Rev. B* 1996, 54, 3462-3467.
6. R. E. Dunin-Borkowski, M. R. McCartney, R. B. Frankel, D. A. Bazylinski, M. Pósfai, P. R. Buseck. Magnetic microstructure of magnetotactic bacteria by electron holography. *Science* 1998, 282, 1868-1870.
7. D. Schüler. Formation of magnetosomes in magnetotactic bacteria. *J. Molec. Microbiol. Biotechnol.* 1999, 1, 79-86.
8. Carlos Luna Criado, Raquel Mendoza Reséndez. Estudio del mecanismo de inversión de la magnetización en nanoelipsoides de Fe con microestructuras diseñadas, bioinspiradas en la bacteria magnetotáctica. *CiENCiAUANL* 2013 (aceptado).
9. Raquel Mendoza Reséndez, Carlos Luna Criado. Método de control de las propiedades microestructurales y magnéticas de partículas elipsoidales mediante la modulación de sus tensiones internas a través de recubrimientos con una relación de sus coeficientes de expansión térmica. Patente MX/a/2013/005103.
10. R. Mendoza-Reséndez, C. Luna, E. D. Barriga-Castro, P. Bonville y C. J. Serna. Control of Crystallite Orientation and Size in Fe and FeCo Nanoneedles. *Nanotechnology* 2012, 23, 225601.
11. R. Mendoza-Reséndez, C. Luna. Shape Anisotropy and Exchange Bias in Magnetic Flattened Nanospindles with Metallic/oxide Core/Shell Structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2012, 12, 7577-7581.
12. Raquel Mendoza-Reséndez, Raul Pozas, M. Puerto Morales, Pierre Bonville, Manuel Ocaña, Carlos J. Serna. FeCo magnetic nanoneedles obtained by Co-coating haematite. *Nanotechnology* 2005, 16, 647-654
13. R. Mendoza-Reséndez, O. Bomati-Miguel, M. P. Morales, P. Bonville, C. J. Serna. Microstructural characterization of ellipsoidal iron metal nanoparticles. *Nanotechnology* 2004, 15, S254-S258.
14. R. Mendoza-Reséndez, M. P. Morales, C. J. Serna. Reduction mechanism of uniform iron oxide nanoparticles to metal used as recording media. *Mater. Sci. Eng. C* 2003, 23, 1139-1142.
15. B. Aiken, E. Matijevic. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles. IV. Yttrium basic carbonate and yttrium oxide on hematite. *J. Colloid and Interface Sci.* 1988, 126, 645-649.
16. E. Matijevic. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chem. Mater.* 1993, 5, 412-426.
17. B. D. Cullity, S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction.* Prentice may: New Jersey. 2001.
18. V. Barron, M. Herruzo, J. Torrent. Phosphate Adsorption by Aluminous Hematites of Different Shapes. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 1988, 52, 647-651.
19. A. Aharoni. Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid. *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 1281-1287.
20. C. Kittel. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.* 1949, 21, 541-583.
21. R. Fernández-Pacheco, M. Arruebo C. Marquina, R. Ibarra, J. Arbiol and J. Santamaría. Highly magnetic silica-coated iron nanoparticles prepared by the arc-discharge method. *Nanotechnology* 2006, 17, 1188-1192.