

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHILOS DE Fe Y Fe-Rh

G. Pozo López (1), A.M. Condó (2), J.S. Riva (3), R.H. Mutal (4), S.E. Urreta (5), L.M. Fabietti (6).

(1) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba – Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET. Córdoba. Argentina. (2) Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica – Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo – CONICET. San Carlos de Bariloche, Argentina. (3) Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET. Córdoba. Argentina. (4) Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) FaMAF – CONICET. Córdoba. Argentina. (5) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba. Argentina. (6) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba – Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET. Córdoba. Argentina.

[gpozo@famaf.unc.edu.ar](mailto:gpozo@famaf.unc.edu.ar)

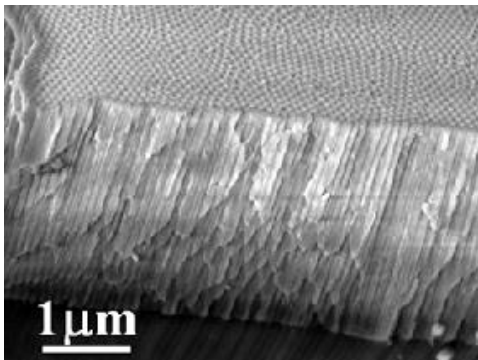
Las aleaciones de Fe-Rh han sido muy estudiadas en los últimos años debido a que muestran varios fenómenos de interés básico y aplicado. Cerca de la composición equiatómica presentan efectos elasto-calórico y magneto-calórico gigantes [1], exhiben una transición de fase estructural de primer orden, pasando de un estado antiferromagnético a otro ferromagnético, a una temperatura próxima a los 350 K [2]; poseen además magneto-resistencia de 85% a temperatura ambiente y propiedades mecánicas, de transporte de carga y catalíticas de impacto tecnológico. Hasta el presente, no hay antecedentes en la literatura sobre la obtención por electrodeposición de aleaciones de Fe-Rh en forma de nanohilos. De esta manera, se propone producirlos mediante esta técnica y estudiar en primera instancia sus propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas. En este trabajo, se presentan resultados relativos a la fabricación de nanohilos de Fe y de la aleación Fe<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> por electrodeposición sobre arreglos hexagonales de poros de alúmina (*hard templates*). Estos *templates* de alúmina se obtienen mediante el proceso convencional de anodizado en dos pasos, a partir de una lámina de aluminio de pureza 99.995%, mientras que los nanohilos se producen por electrodeposición AC, con un valor de potencial aplicado de 15 V y una frecuencia de 60 Hz. La microestructura de los nanohilos se estudia con técnicas de difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y microanálisis por rayos X (EDS). Las muestras para DRX se preparan disolviendo el sustrato de Al en una solución de CuSO<sub>4</sub> y HCl, a fin de eliminar de los difractogramas las líneas de difracción del aluminio. Para la observación de los nanoalambres individuales por TEM, se disuelve además la membrana de alúmina, en una solución de NaOH 1M, y se dispersa el material restante sobre una grilla de cobre recubierta con una membrana de carbono amorfo con huecos. La figura 1 presenta una micrografía SEM de una vista lateral de un *template* de alúmina típico; como puede observarse, las membranas empleadas como moldes para la electrodeposición presentan un arreglo ordenado de poros (hexagonales) de ~20 nm de diámetro y largos algo mayores a los 2 μm. En la figura 2 se muestran los perfiles de difracción de las muestras de Fe y Fe<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> sin el soporte de Al. La línea en  $2\theta \sim 31.7^\circ$ , presente en ambos difractogramas, corresponde a la capa de poliestireno (P) que se deposita sobre las membranas de alúmina para mejorar su resistencia mecánica, mientras que la línea en  $2\theta \sim 43.7^\circ$  se asocia a cristales residuales de cobre, originados en el proceso de disolución del sustrato de Al. Los nanohilos de Fe presentan una estructura cúbica *bcc*, con una orientación preferencial (110) a lo largo de los nanohilos. En el difractograma correspondiente a la muestra Fe<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>, adicionalmente a las líneas de difracción del  $\alpha$ -Fe, se observan dos pequeños picos en  $42.7^\circ$  y  $78.1^\circ$  que pueden asociarse a las líneas de difracción (110) y (211) del Fe-Rh con estructura tipo ClCs. La figura 3 resume los principales resultados de TEM para los nanohilos de Fe: exhiben una forma irregular y ramificada, presentan una longitud media  $\leq 1 \mu\text{m}$  y una distribución de tamaño de diámetro que puede ser ajustada por una función log-normal con mediana=25.4 nm y sigma=0.22. Están formados por granos de  $\alpha$ -Fe, con longitudes entre 100 y 1000 nm y diámetros similares a los del hilo. En el patrón de difracción de electrones (SAEDP) se observa la presencia de una fase adicional, que puede ser identificada como magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); la figura 3c indica que los hilos están recubiertos por una capa de magnetita de  $(4 \pm 1)$  nm de espesor. Es probable que este óxido superficial se forme durante los baños aplicados a la muestra en su preparación para ser observada por TEM, ya que el diámetro del hilo de Fe es menor pero similar al tamaño de poro del *template*:  $(18 \pm 2)$  nm. Los nanohilos de Fe<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> también presentan una forma ramificada y un recubrimiento de magnetita de ~4 nm de espesor; en este caso el diámetro medio de los hilos de

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

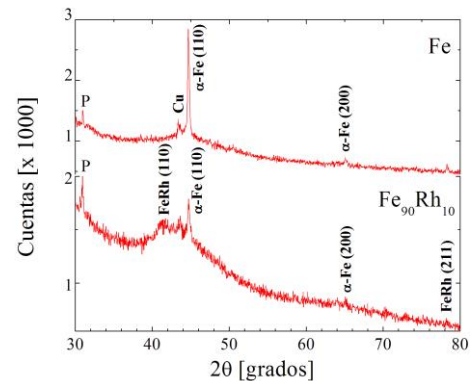
Fe es de  $(20 \pm 2)$  nm. Entre los granos "cilíndricos" de  $\alpha$ -Fe, se observan aglomerados de pequeños granos de una fase rica en Rh con estructura tipo CICs y composición  $(42 \pm 5)$  at.% Fe –  $(58 \pm 5)$  at.% Rh (Figura 4) en total acuerdo con los resultados de los perfiles de difracción de rayos X. Se encuentra que los cambios estructurales descriptos producen variaciones significativas en las propiedades de histéresis magnética (coercitividad y remanencia relativa) de los nanohilos estudiados.

## REFERENCIAS

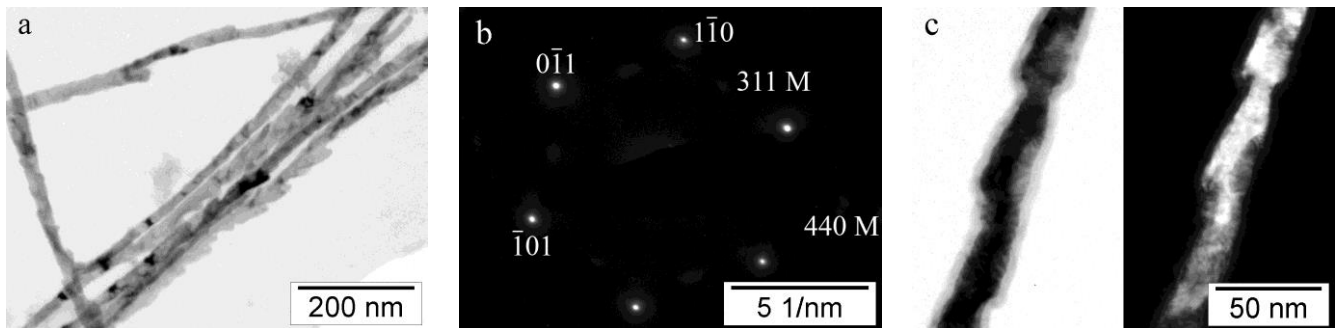
- [1] Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A., Dovletov A.K., (1996) "Anomalously high entropy change in FeRh alloy" *J. Appl. Phys.* 79(3): 1689-1695.  
 [2] Fallot M., Hocart R., (1939) "Sur l'apparition du ferromagnétisme par élévation de température dans des alliages de fer et de rhodium" *Rev. Sci.* 77: 498-500.



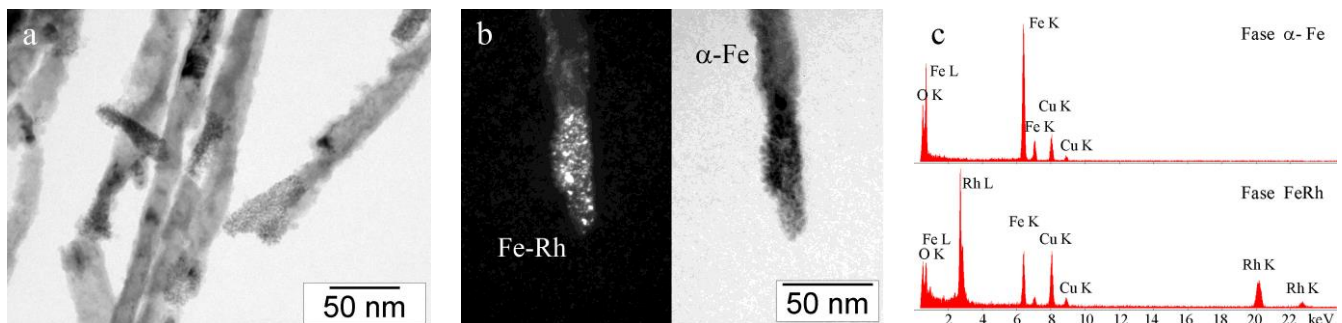
**Figura 1:** Micrografía SEM mostrando una vista lateral de un *template* de alúmina con un tamaño de poro de  $\sim 20$  nm.



**Figura 2:** Diagramas de difracción de rayos X de los arreglos de nanohilos de Fe y  $\text{Fe}_{90}\text{Rh}_{10}$ .



**Figura 3:** a) Imagen TEM de campo claro de un grupo de nanohilos de Fe. b) Patrón de difracción de electrones correspondiente al eje de zona  $[111]$  de la fase  $\alpha$ -Fe. Se observan puntos adicionales, más difusos y tenues, que corresponden a reflexiones de la fase magnetita (M). c) Imágenes TEM de campo claro y de campo oscuro con  $g=110$  del  $\alpha$ -Fe. Los granos de hierro *bcc* están recubiertos por una capa de magnetita de  $\sim 4$  nm de espesor.



**Figura 4:** a) Imagen TEM de campo claro de un grupo de nanohilos de  $\text{Fe}_{90}\text{Rh}_{10}$ . b) Imagen TEM de campo claro y correspondiente imagen de campo oscuro con  $g=110$  de la fase Fe-Rh con estructura tipo CICs. c) Espectros EDS de las fases  $\alpha$ -Fe y Fe-Rh crecida en la punta del nanohilo. Las líneas de Cu provienen de la grilla de TEM.