

Experimental study of the effect of shell thickness on magnetic properties of Co/CoO/Co nanostructure

PhD Thesis in Nanoscience and Nanotechnology

Maral Ghoshani
2021

Supervisors

Dr. Morteza Mozaffari*

Dr. Peter S. Normile**

**University of Isfahan*

***Universidad de Castilla-La Mancha*

Tesis doctoral en régimen de cotutela con una universidad extranjera

RESUMEN

En este trabajo se han investigado fenómenos de canje anisotrópico (acrónimo EB, por su nombre *-Exchange Bias-* en inglés) en varios sistemas basados en nanopartículas (NPs). La mayoría de los sistemas estudiados están compuestos por cobalto metálico y/o (al menos uno de) sus óxidos y su preparación ha constituido un aspecto importante del trabajo de esta tesis. Se sintetizaron NPs de cobalto/óxido-de-cobalto con estructura núcleo/corteza de distintos tamaños mediante un método químico seguido de una oxidación posterior en una atmósfera rica en oxígeno. A continuación, se procedió a la obtención de NPs de estructura núcleo/corteza/corteza correspondiente al orden composicional cobalto/óxido-de-cobalto/cobalto mediante la reducción en una atmósfera rica en hidrógeno durante diferentes tiempos de duración, con el fin de investigar el efecto del grosor de la corteza exterior sobre el EB y las propiedades magnéticas relacionadas. También se ha buscado la realización de NPs tipo núcleo/corteza/corteza correspondientes a una inversión del orden composicional anterior (es decir, óxido-de-cobalto/cobalto/óxido-de-cobalto) mediante un método similar (combinado) basado en la oxidación y la reducción, y con el fin de investigar la influencia del orden de las capas en las propiedades magnéticas. Se ha empleado una técnica de molienda mecánica en la preparación de otro conjunto de sistemas de NPs basados en óxido de cobalto -uno compuesto esencialmente por óxido de cobalto y otro que comprende óxido de cobalto con cobalto-, en los que se examinan los efectos del tiempo de molienda sobre EB y propiedades estructurales. También se han estudiado los fenómenos relacionados con EB en NPs basadas en óxido de hierro preparadas por nuestros colaboradores internacionales de la Universidad de Sidney (Australia) y del Instituto de Bioingeniería y Nanotecnología de Singapur. La caracterización experimental de estas últimas NPs se llevó a cabo durante la estancia de investigación (de duración de aproximadamente un año) de la doctoranda en la Universidad de Castilla-La Mancha, España.

En esta tesis se ha empleado una serie de herramientas de caracterización experimental. Las propiedades estructurales y microestructurales de las muestras se han investigado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Las propiedades magnéticas se han investigado mediante magnetometría SQUID.

La investigación de las propiedades estructurales ha revelado el papel que desempeñan los distintos parámetros de la síntesis química (temperatura, tiempo de reacción, concentración de la solución y del precipitante, velocidad de adición del precipitante y velocidad de agitación de la solución durante la reacción) en la forma y el tamaño resultantes de las NPs, lo que, a su vez, ha permitido dilucidar su efecto sobre las propiedades magnéticas. Los parámetros relacionados con los procesos de oxidación y reducción (tales como la cantidad de gas consumido, el tipo de gas, la tasa de flujo de gas, la presión, la temperatura y el tiempo de reacción) tienen efectos significativos en la formación de fases y la microestructura. En el estudio de las NPs molidas, se encuentra que el tamaño de las partículas se ve afectado significativamente por el tiempo de molienda. El análisis estructural también revela la formación de la fase de cobalto durante el curso de la molienda.

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras muestra que el tamaño de las partículas, el grosor de la corteza, el diámetro del núcleo y el orden de las capas tienen efectos significativos en las propiedades magnéticas de las NPs. Los resultados muestran que una disminución del tamaño de las partículas puede conducir a un aumento de la coercitividad y del campo EB en un factor de hasta diez. La formación de la corteza exterior en las nanoestructuras núcleo/corteza/corteza conduce generalmente a un aumento del campo EB y de la coercitividad en estos sistemas, lo que se explica en base a la aparición de una contribución adicional de acoplamiento de canje (es decir, entre las cortezas central y exterior). Además, se observa que la variación del grosor de la corteza afecta a las propiedades de EB, lo que se entiende en base al

número y orden de los espines descompensados en las interfaces dentro de cada NP. En las grandes NPs de cobalto/óxido-de-cobalto, el campo EB aumenta con el incremento del espesor de la corteza de óxido (el componente antiferromagnético), mientras que para el caso de las partículas más pequeñas se encuentra lo contrario (el campo EB disminuye con el incremento del espesor de la corteza). Los valores máximos de coercitividad y campo EB de estas series de muestras son 1800 y 630 Oe, respectivamente.

En las NPs de núcleo/corteza/corteza invertidas (es decir, CoO/Co/CoO), al igual que en las NPs de Co/CoO/Co, la presencia de la corteza exterior conduce a un aumento del campo EB (hasta un factor de 4) y de la coercitividad (hasta un factor de 3). Sin embargo, no se encuentra una tendencia directa en el campo EB o la coercitividad en función del grosor de la capa exterior. Este comportamiento se explica en términos de la evolución de la formación de dominios antiferromagnéticos y su efecto sobre los espines descompensados en las interfaces dentro de cada NP, junto con el doble efecto de una disminución y un aumento simultáneos, respectivamente, del contenido de las fases ferromagnética y antiferromagnética. Los valores máximos de coercitividad y campo EB de esta serie de muestras son 1141 y 262 Oe, respectivamente.

En las NPs molidas se observa que el campo EB y la coercitividad aumentan con el incremento del tiempo de molienda. El comportamiento del campo EB con el tiempo de molienda no es lineal, creciendo rápidamente a tiempos cortos (menos de unas 10 h) y saturando después de unas 50 horas. Los efectos de EB en el sistema de óxido de cobalto molido son mayores que los del sistema formado por el óxido de cobalto molido junto con el cobalto. La cantidad de cobalto formada en la composición y su correspondiente tamaño de partícula son factores que afectan a las propiedades de EB. Los valores máximos de coercitividad y campo EB de esta serie son 1141 y 262 Oe, respectivamente.

Finalmente, en los estudios de las NPs de óxido de hierro se encuentra que el grado de congelación del espín superficial de las NPs de magnetita y maghemita (ambas de similar diámetro de partícula) se correlaciona fuertemente con el tamaño del campo EB. Las propiedades de EB también se correlacionan con el grosor de las cortezas de desorden de espín superficial que poseen las NPs. Además, se evaluó el efecto del envejecimiento de la muestra a largo plazo (en condiciones ambientales) sobre las propiedades del EB y se encontró que era considerablemente más significativo en las NPs de magnetita que en las de maghemita.

CONTENIDOS

- **Tesis doctoral en Persa** presentada en la Universidad de Isfahan (Irán), el lugar donde se celebrará la defensa de tesis el 10 de marzo de 2021. El resumen de la tesis en inglés se encuentra después de la sección de bibliografía.
- **Artículos científicos** resultantes de la investigación realizada en esta tesis y publicados (o pendientes de ser publicados) en revistas JCR.