

# Efecto del pretratamiento de sustratos de vidrio en la obtención de películas magnéticas de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante la técnica de Langmuir-Blodgett

## Effect of the pretreatment of glass substrate in obtaining magnetic films of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using the Langmuir-Blodgett technique

Presentación: 10/10/2023

### Viviana Daboin

INFIQC-CONICET. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
viviana.daboin@unc.edu.ar

### Eliana D. Farías

INFIQC-CONICET. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
edfarias@unc.edu.ar

### Julieta S. Riva

INFIQC-CONICET. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
julieta.riva@unc.edu.ar

### Paula G. Bercoff

IFEG-CONICET. Facultad Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
bercoff@famaf.unc.edu.ar

### Resumen

En este trabajo se describe la fabricación de películas de nanopartículas magnéticas (NPMs) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estabilizadas con ácido oleico a través del método de Langmuir-Blodgett. Las NPMs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se sintetizaron mediante descomposición térmica y posteriormente se inyectó una dispersión de las mismas en una interfaz de aire/agua dando lugar a la formación de un film homogéneo, el cual fue transferido a un sustrato de vidrio previamente tratado con diferentes sustancias. La formación de una monocapa de NPMs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfaz aire/agua se reveló por medio de isotermas de presión superficial en función del área, mientras que la transferencia de las NPMs a los sustratos fue corroborada mediante imágenes de SEM y AFM.

**Palabras clave:** nanopartículas magnéticas, películas, Langmuir Blodgett.

### Abstract

This work describes the fabrication of oleic acid-stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (NPMs) films prepared by the Langmuir-Blodgett method. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPMs were synthesized by thermal decomposition and then injected into an air/water interface forming a homogeneous film, which was transferred to a previously treated glass substrate. The formation of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPMs monolayer at the air/water interface was revealed by surface pressure isotherms as a function of area, while the characterization by SEM and AFM showed the transfer of NPMs to the substrates.

**Keywords:** magnetic nanoparticles, films, Langmuir Blodgett.

## Introducción

La síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas (NPMs) han sido motivo de investigación durante los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones, tales como almacenamiento de datos [1], como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética (IRM) [2], en celdas solares [3], como catalizadores [4], entre otros. Hoy en día, las NPMs se consideran como bloques de construcción para futuros dispositivos nanotecnológicos siendo el desarrollo de nanomateriales bidimensionales (2D) formados por nanopartículas todo un desafío [5]. Entre las diversas técnicas para el ensamblaje y depósito de NPMs como nanomateriales 2D sobre sustratos sólidos, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es sin duda uno de los mejores métodos, debido a la posibilidad de controlar el espesor y homogeneidad de la película, además de su buena reproducibilidad [6,7].

En este trabajo se analiza el efecto de los diferentes pre-tratamientos de los sustratos y de las presiones superficiales empleadas en la transferencia de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sobre las películas obtenidas.

## Desarrollo

Las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recubiertas de ácido oleico se sintetizaron empleando el método de descomposición térmica. El procedimiento de síntesis consistió en mezclar bajo agitación magnética constante 2 mmol de Acetilacetato de hierro, con 10 mmol 1,2-Hexadecanodiol, 6 mmol de Ácido oleico, 6 mmol de Oleilamina y 20 ml de Éter bencílico a 200 °C por 30 min para obtener la formación de los núcleos y la temperatura se llevó a 270 °C por 60 min para obtener el crecimiento de las NPMs [8]. Posteriormente, fueron transferidas a la superficie de los sustratos previamente tratados con 1-octadeceno, hexano, o un fosfolípido (DSPA), mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Para ello, se dispersó una solución de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en cloroformo ( $\sim 1,5$  mg/mL) en la interfase aire-agua utilizando una microjeringa. Luego, la compresión de la monocapa se realizó a una velocidad de 10 mN/min después de esperar 10 min para permitir la evaporación del cloroformo. Se realizaron isotermas de presión superficial en función del área de las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con el fin de seleccionar la condición óptima para transferir la monocapa al sustrato de vidrio. Posteriormente, el sustrato fue sumergido y extraído de forma secuencial de la subfase a una velocidad de 3 mm/min obteniendo así finalmente las películas. Esto se realizó mediante la técnica de Langmuir-Blodgett y las películas se prepararon a diferentes presiones superficiales.

La morfología y el espesor de las películas obtenidas se caracterizaron mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido Sigma Zeiss (FE-SEM) y un microscopio de fuerza atómica (AFM) Agilent Technologies 5500. La caracterización magnética de las películas se realizó con un magnetómetro de muestras vibratorias (VSM) Lakeshore 7300 con campos máximos de 1,5 T, a temperatura ambiente.

## Resultados

La Figura 1 a) muestra que no es evidente el colapso de la monocapa tras una compresión de hasta 55 mN/m. A medida que se disminuye el área disponible para las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la presión superficial permanece casi constante hasta aproximadamente 190 cm<sup>2</sup>. En esta etapa, las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se encuentran bien dispersas en la interfaz agua/aire, debido a que la distancia entre ellas es relativamente grande, como se observa en la Figura 1 b), la cual es característica de una fase gaseosa en las películas de Langmuir-Blodgett. Luego, la presión superficial de la isoterma comienza a aumentar, indicando el inicio de la llamada fase líquida y la formación de dominios de nanopartículas. La presión superficial aumenta gradualmente hasta un valor de aproximadamente 85 cm<sup>2</sup> cuando la pendiente se vuelve más pronunciada, lo que indica un empaquetamiento de las nanopartículas, mientras que el valor de área mínimo se alcanza a los 55 cm<sup>2</sup>. En la base de las isotermas registradas para las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se prepararon películas a presiones superficiales de 15 mN/m, 30 mN/m y 40 mN/m, como se esquematiza en la Figura 1 c).

La caracterización estructural y magnética se realizó para todas las películas de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenidas con las diferentes presiones y sustratos (tratados con el fosfolípido y los solventes mencionados anteriormente). En la Figura 2 se observan las imágenes AFM de las películas de NPMs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenidas a diferentes presiones. Al comparar la imagen 2 a) con la 2b) y 2c) correspondientes al sustrato tratado con 1-octadeceno, se observa que se logró la transferencia de las nanopartículas al sustrato. No obstante, se alcanzó una mayor homogeneidad y área cubierta del sustrato para la presión de 40 mN/m en comparación con la presión de transferencia de 15mN/m y 30 mN/m. Este comportamiento se reiteró en los sustratos modificados con hexano (Figura 2 d) – f), y DSPA (Figura g) – i)). La altura de las películas obtenidas en los sustratos tratados fue determinada a partir de las imágenes de AFM, y ésta varía entre (2 y 8) nm para 1-octadeceno, (4 y 12) nm para hexano y (10 y 17) nm para DSPA.

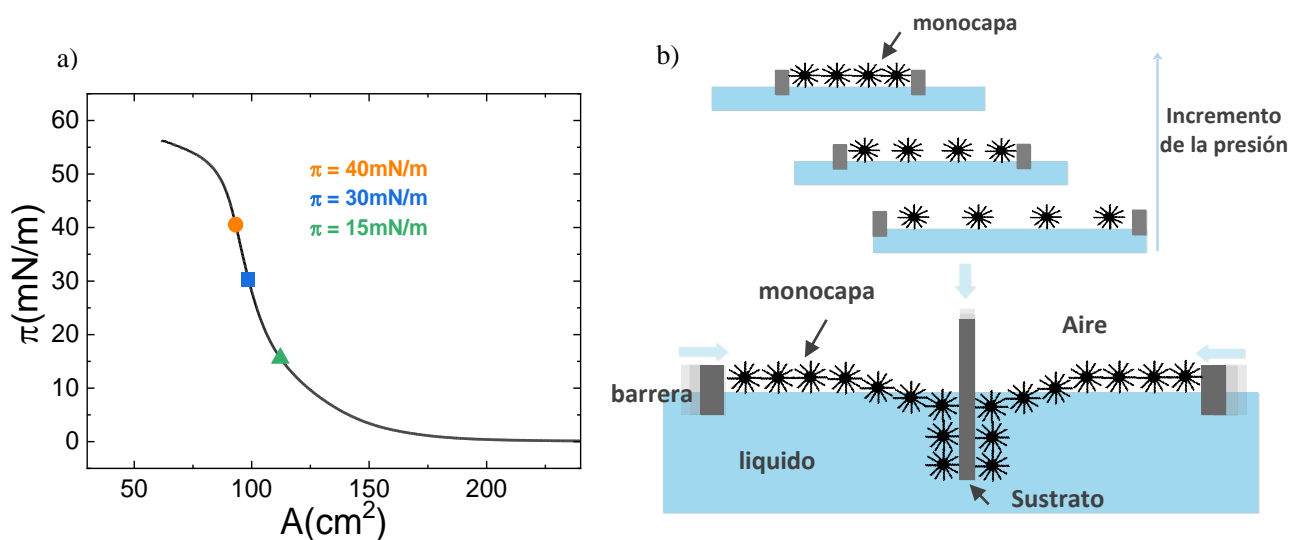


Figura 1. a) Isoterma de presión superficial en función del área para las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esquema de: b) formación de la película en la interfaz agua-aire y c) transferencia de la película a un sustrato.

La Figura 3 corresponde a las imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) para las películas obtenidas a las tres presiones empleadas. Podemos observar que a medida que aumenta la presión hay una mayor transferencia de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  al sustrato, tanto sobre los tratados con 1-octadeceno como sobre los tratados con hexano y DSPA. Sin embargo, las películas obtenidas al transferir las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  al sustrato tratado con hexano. Figura 4 d) – f), son más homogéneas al no apreciarse agregados como en las películas de los sustratos tratados con 1-octadeceno (ver Figura 4 a) – c)) ni se observan poros como en las películas de la Figura 4 h) – i) correspondientes a los sustratos tratados con DSPA.

Las propiedades magnéticas de las películas de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  transferidas al sustrato se midieron mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente, obteniendo curvas de magnetización como se muestran en la Figura 4. El campo magnético se aplicó de forma paralela (PA) y perpendicular (PE) a la superficie del sustrato, como se esquematiza en el inset de la Figura 4 a). Todas las películas obtenidas muestran una respuesta al campo magnético con campos coercitivos que van desde 5 mT a 40 mT cuando se miden en geometría PA y de 8 mT a 53 mT cuando se miden en geometría PE. Además, las películas obtenidas para las presiones de 40 mN/m de la Figura 4 c), f) e i) muestran existencia de un plano de fácil magnetización, asociado a la anisotropía de forma. Esto se manifiesta solo en las películas producidas a una presión superficial de 40mN/m, en comparación con las películas obtenidas a presiones de 30 mN/m y 15 mN/m (Figura b), e), h) y Figura a), d), g) respectivamente).

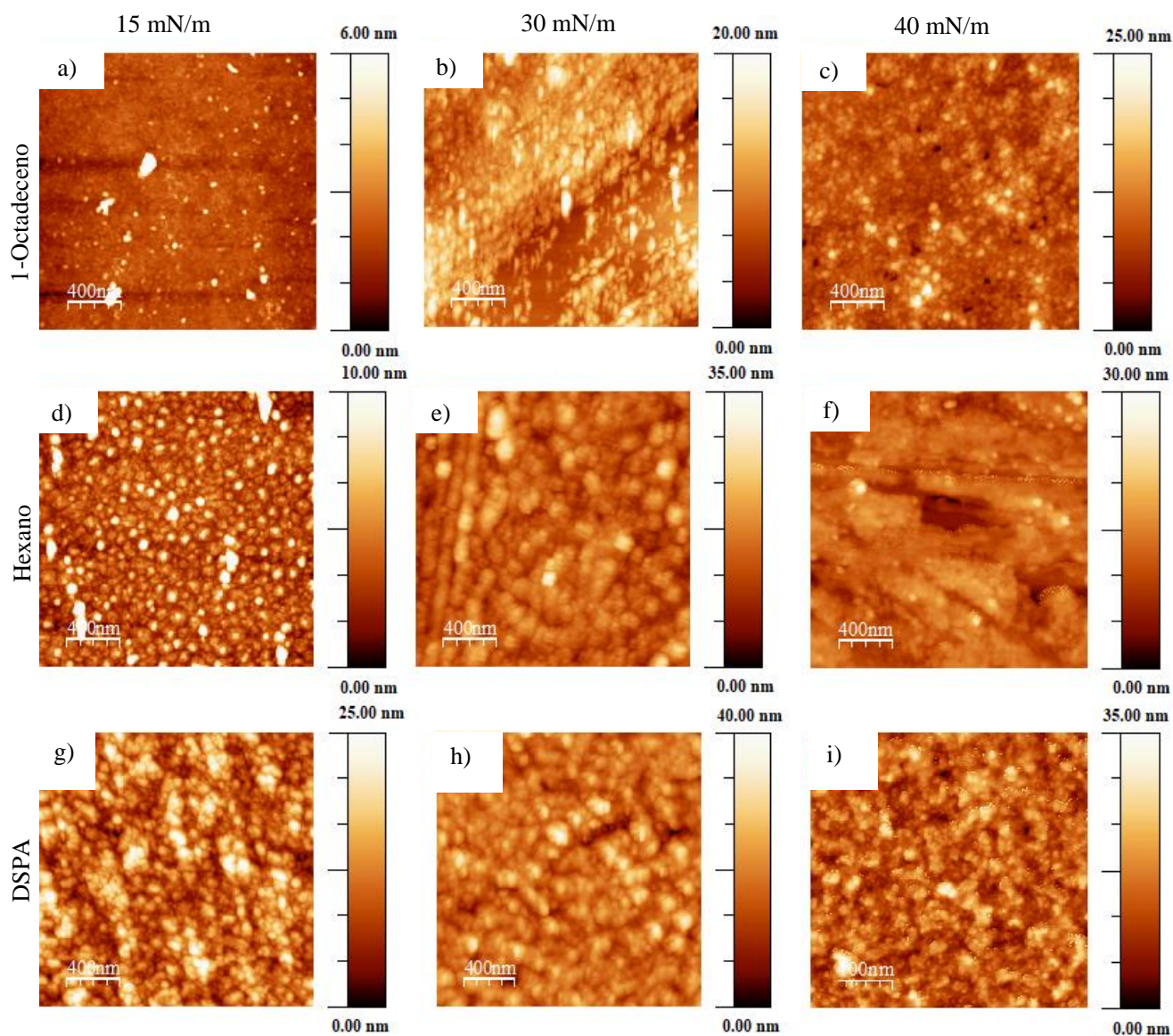


Figura 2. Imágenes AFM de las películas de NPMs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenidas a presiones de 15 mN/m, 30 mN/m y 40 mN/m en los sustratos tratados con: a) - c) 1-cotadeceno, d) - f) hexano y g) -i) DSPA.

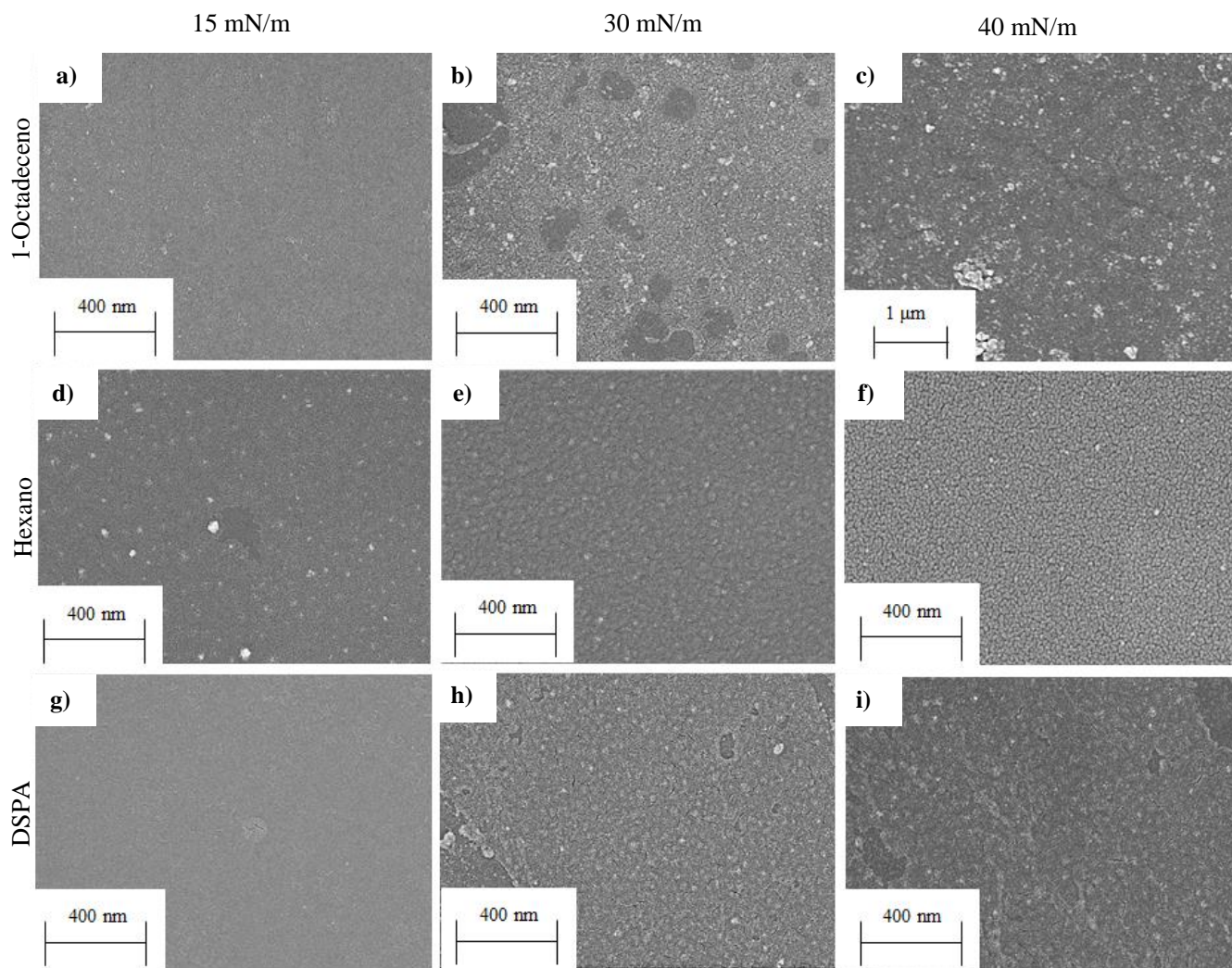


Figura 3. Imágenes SEM de las películas de NPMs de  $Fe_3O_4$  obtenidas a presiones de 15 mN/m, 30 mN/m y 40 mN/m en los sustratos tratados con: a) - c) 1-cotadeceno, d) - f) hexano y g) -i) DSPA.

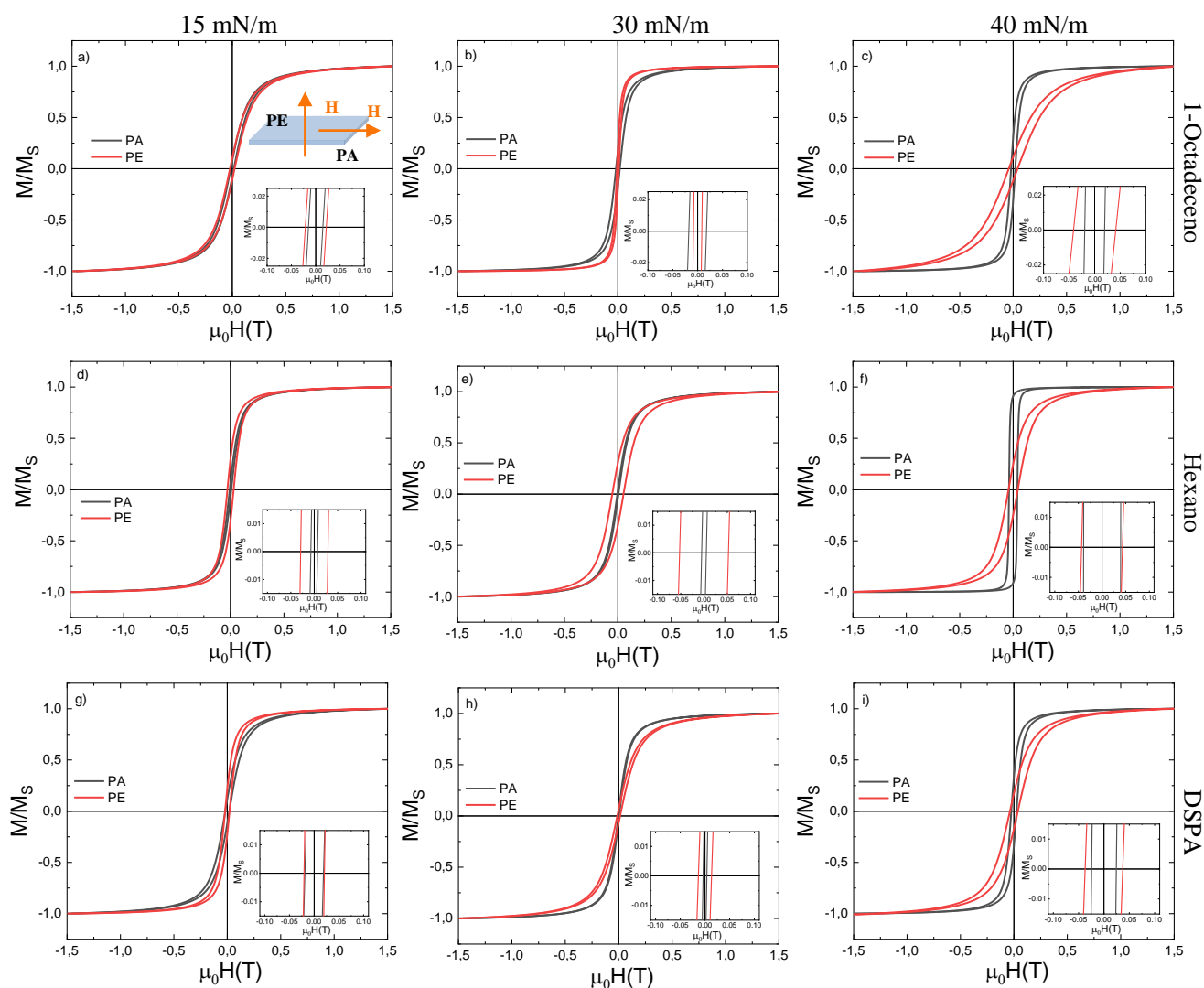


Figura 4. Curvas de magnetización de las películas de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenidas a presiones de 15 mN/m, 30 mN/m y 40 mN/m en los sustratos tratados con: a) - c) 1-cotadeceno, d) - f) hexano y g) -i) DSPA. En el inset superior de la Figura a) se esquematizan las direcciones PA y PE del campo magnético aplicado. Los inset inferiores de todas las figuras muestran una ampliación de la zona de bajos campos.

## Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la presión superficial que permitió obtener películas más homogéneas y con un mayor porcentaje de área cubierta fue de 40mN/m. Los sustratos tratados con DSPA son los que presentan mayor porcentaje de transferencia de material durante el depósito a 40 mN/m, seguido de los sustratos tratados con hexano y finalmente le siguen los tratados con 1-octadeceno. Las imágenes SEM indican que con los sustratos tratados con hexano se obtienen películas más homogéneas en comparación con los demás tratamientos. La caracterización magnética de las películas obtenidas indica una anisotropía magnética planar que aumenta cuando la presión usada es de 40mN/m, consistentemente con espesores más grandes y películas más homogéneas.

## Referencias

- [1] Li, D., Yu, X., Dong, Y., Zhang, L., Li, Z., & Zhao, Z. (2010). A simple way to prepare monolayer films of the magnetite nanocrystal by the Langmuir–Blodgett-like technique. *Applied surface science*, 256(13), 4288-4291.
- [2] Shete, P. B., Patil, R. M., Tiwale, B. M., & Pawar, S. H. (2015). Water dispersible oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 406-410.
- [3] Beek, W. J., Wienk, M. M., & Janssen, R. A. (2006). Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 16(8), 1112-1116.
- [4] Roldan Cuenya, B. (2013). Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up. *Accounts of chemical research*, 46(8), 1682-1691.
- [5] Pauly, M., Pichon, B. P., Demortière, A., Delahaye, J., Leuvrey, C., Pourroy, G., & Bégin-Colin, S. (2009). Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir–Blodgett technique. *Superlattices and Microstructures*, 46(1-2), 195-204.
- [6] Liu, C., Shan, Y., Zhu, Y., & Chen, K. (2009). Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films*, 518(1), 324-327.
- [7] Khasraw, S. S., Ghaderi, S., Saeed, S. R., Hallaj, R., & Hassanzadeh, A. (2021). Observation of nanodomains and nanostripes in the Langmuir-Blodgett monolayers of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 273, 115402.
- [8] Daboin, V., Briceño, S., Suárez, J., & Gonzalez, G. (2018). Effect of the dispersing agent on the structural and magnetic properties

