



Síntesis de Nanopartículas de $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ y su Análisis por EPR

O. Marín¹, M. Espitia², F. Garcés¹, O. Almanza², P. Prieto³, A. Mendoza¹

1. Grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras, Programa de Física, Universidad del Quindío, Armenia, Carrera 15 calle 12N

2. Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

3. Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

En este trabajo reportamos la fabricación de nanopartículas $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ por la técnica de microemulsiones (O/W). El análisis por DRX confirmó la obtención de la fase espinela y mostró una segunda fase correspondiente a la fase hematita. Se calculó el tamaño promedio de la nanopartícula usando la ecuación de Scherrer. Por medio de la técnica de Resonancia paramagnética electrónica EPR a $T=180K$ se estudiaron una serie de muestras en el rango $0 \leq x \leq 0.82$, así como una segunda serie con dilución en medio acuoso. Los espectros EPR se caracterizaron por una sola línea simétrica de $g=2.01$ para bajas concentraciones de x y una segunda línea de $g=4.1$, para altas $x > 0.5$. Se evaluó la variación del ancho de la señal ΔH_{pp} así como del corrimiento del campo resonante para las diferentes muestras. En el caso de muestras diluidas se observó el efecto de la distancia interpartícula.

Palabras claves: Microemulsiones W/O, nanopartículas magnéticas, ferritas espinelas, EPR

Abstract

We report the $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles synthesis by microemulsion (O/W) technique. The XRD analysis shows the presence of spinel phase and second phase corresponding to hematite. The average diameter of nanoparticles has been calculated with Scherrer's formula. Has been used EPR at 180 K (ZFC) to study a samples series in the range $0 \leq x \leq 0.82$, also a second series with aqueous dilution. The EPR spectra of lower concentrations of x ($x < 0.5$) is characterized by one symmetric line of $g = 2.01$, and a second line of $g = 4.1$ for higher concentrations of x ($x > 0.5$). The variation of signal width ΔH_{pp} has been evaluated also resonant field shifting for different samples. The interparticle distance effect was observed in the diluted samples.

Keywords: Microemulsions W/O, magnetic nanoparticles, spinel ferrite, EPR

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Numerosos métodos químicos han sido implementados para la fabricación de diversos materiales a escala nanométrica [1], entre ellas las nanopartículas magnéticas, como ferritas espinelas, se han preparado usando la técnica de microemulsiones O/W o micelas normales [2]. En esta técnica el surfactante más usado para la formación de las micelas normales es el dodecil sulfato de sodio (SDS). En reacción, los cationes metálicos (M^{n+}) se asocian a la cabeza polar del SDS, formando de esta manera los surfactantes funcionales

$M(DS)_n$. La adición de una base permite la precipitación de los cationes en forma de hidróxidos metálicos, de manera que en las ferritas, la oxidación *in situ* de dichos hidróxidos permiten la obtención del material [3].

2. Parte Experimental

Se preparó una solución acuosa con $FeSO_4$, $MnSO_4$ y $ZnSO_4$ en cantidades estequiométricas, fijando el radio molar Fe:(Mn/Zn) como 2:1. Como surfactante se empleó dodecilsulfato de sodio (SDS) a partir del cual se formaron

los surfactantes funcionales $Fe(DS)_2$, $Mn(DS)_2$ y $Zn(DS)_2$. Una solución de NaOH 6 M fue adicionada como precipitante, luego de un proceso de agitación se adicionó una solución de H_2O_2 30%, lo cual llevó a la conversión *in situ* de los hidróxidos en la ferrita. Se prepararon 4 muestras en el rango de $0 \leq x \leq 0.82$, tabuladas como S1 ($x = 0$), S2 ($x = 0.49$), S3 ($x = 0.58$) y S4 ($x = 0.85$). La estructura cristalina fue evaluada con un difractómetro PW1710 BASED con blanco de cobre (línea $K\alpha$ del Cu de 1.540562 nm). El diámetro promedio de las nanopartículas fue calculado usando la fórmula de Scherrer. El análisis magnético se realizó con un equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica marca Broker ESP-300 a una frecuencia fija en la banda X. Para evaluar el efecto de la distancia entre nanopartículas sobre la respuesta magnética se tomaron 1.0, 0.5 y 1.5 mL de la muestra S1 a las cuales se les adicionaron 10 mL de agua destilada grado (tabuladas como S5, S6 y S7 respectivamente). El efecto de la estequiometría se evaluó tomando 1 mL de S2, S3 y S4 y adicionando igualmente 10 mL de agua destilada grado (tabuladas como S8, S9 y S10).

3. Resultados

El análisis de Rayos X, confirmó la formación de la fase espinela tal como se observa en la Fig. 1 en donde se presenta el difractograma obtenido para la muestra $x = 0.82$ (superior) y un difractograma teórico para la fase espinela (inferior). Como se observa, se presentó una segunda fase correspondiente a la hematita, identificada por los picos con la letra H. Se usó un modelo estadístico a partir de las condiciones de síntesis para estimar el tamaño de grano de las nanopartículas [4], el cual fue de 33 nm. En la Fig. 2, se muestra una imagen de AFM para la muestra S1 ($x = 0$). El análisis por AFM mostró granos con un tamaño promedio de 90 nm, lo cual indica que las nanopartículas por la presencia de surfactante sufren un proceso de aglomeración al momento de ser secadas.

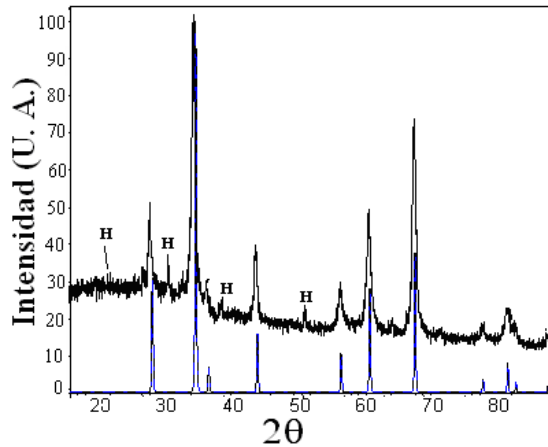


Fig. 1 Comparación entre un difractograma patrón y el difractograma para $x = 0.82$, se muestra al igual los picos correspondientes a la hematita (H).

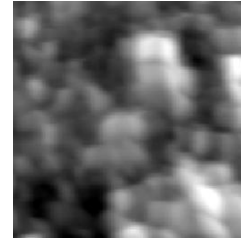


Fig. 2 Imagen de AFM de $1\mu \times 1\mu$

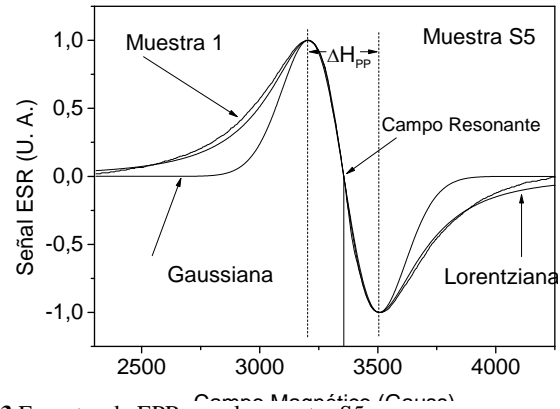


Fig. 3 Espectro de EPR para la muestra S5

Se calculó el tamaño de cristalito promedio con la ecuación de Scherrer, mostrando cómo este aumenta con la concentración de manganeso, en un rango de 27 nm hasta 55 nm, cuando x varía entre $0 \leq x \leq 0.82$. Igualmente, el parámetro de red, aumenta con x , esto ya que el Mn tiene mayor radio atómico que el Zn. Se usó el parámetro de red, el valor de dilución y el diámetro de las nanopartículas para calcular la distancia entre partículas (véase tabla 1). De las medidas de EPR de S5, S6 y S7 se calculó un factor g de 2.01. En la fig. 3 se muestra el ajuste para la muestra con S5 observándose un comportamiento Lorentziano, lo cual se asocia a un comportamiento superparamagnético por la respuesta independiente de los dominios. Al aumentar la distancia entre las partículas en solución, se observa una desviación de la curva hacia una Gaussiana tal como se observa en la fig. 4, en la que se muestra el espectro EPR para la muestra S7, dado que S7 tiene la menor distancia entre partículas, dicho comportamiento se asocia a la presencia de inhomogeneidades magnéticas, formadas por el aumento de las interacciones entre partículas cuando disminuye la distancia entre ellas. El aumento de las interacciones, causa un incremento sobre el acoplamiento de intercambio con los primeros vecinos, el cual tiene amplio efecto sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas, en particular sobre la anisotropía de superficie [4].

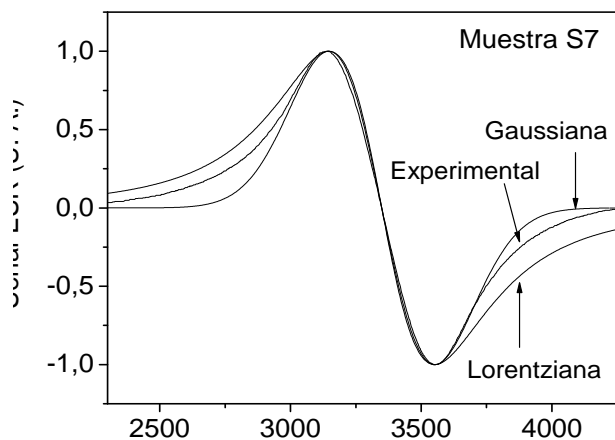


Fig. 4 Espectro de EPR para la muestra S7

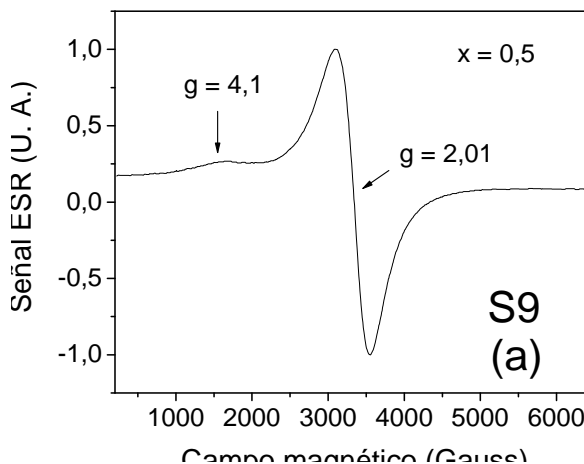


Fig. 5 Espectro de ESR para S9

Tabla No. 1. Serie de distancia entre partículas

Muestra	Distancia entre Partículas (nm)	ΔH_{pp} (G)	H_r (G)
S5	15	280	3359
S6	21	272	3368
S7	8	396	3348

Un aumento del campo resonante (H_r) fue observado cuando la distancia entre las partículas disminuye (ver tabla 1), indicando un incremento de la energía del spin electrónico. Se propone que tal aumento se deba al incremento de la energía de anisotropía superficial, según lo describe el Hamiltoniano de energía superficial [4]

$$H_A = \frac{1}{2} \sum_{ij} L_{ij} (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})^2 \quad (1)$$

donde L_{ij} representa el acoplamiento de la anisotropía entre partículas, la cual depende de la distancia entre partículas, \mathbf{m}_i representa la polarización del espín y \mathbf{e}_{ij} los vectores unitarios dirigidos hacia los vecinos cercanos. De las medidas de EPR se observó que todas las muestras presentaron una señal de resonancia con valor de $g_1=2.01$, mientras que S9 y S10 tienen una segunda señal para $g_2=4.1$; es decir, que g_2 no aparece para $x < 0.5$ mientras que se hace notable para $x > 0.5$. En las figuras 5 y 6, se presentan los espectros para S9 y S10, mostrando la presencia de g_1 y g_2 .

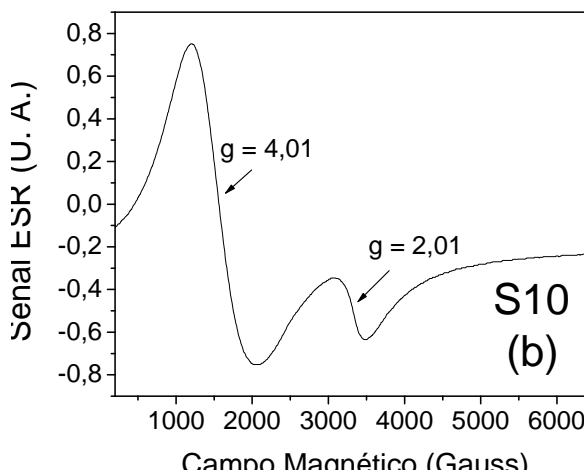


Fig. 6 Espectro de ESR para S10

Diversos autores han observado la existencia de esta segunda señal ESR para nanopartículas magnéticas [6], como resultado de un efecto irreversible durante el proceso de enfriamiento en ausencia de campo magnético que no permite a las nanopartículas reorientarse, exhibiendo de esta manera una señal resonante en $g \approx 4$ como resultado del congelamiento de las nanopartículas a lo largo de sus ejes de fácil magnetización distribuidos de manera aleatoria, equivalente a un “nuevo eje de fácil magnetización”. Con base en el anterior análisis, se ha sugerido, como origen para las dos señales, un efecto originado en la reducción de una distribución aleatoria de los ejes de fácil magnetización.

4. Conclusiones

Nanopartículas de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en el rango con $0 \leq x \leq 0.82$ fueron sintetizadas por la técnica de microemulsión. Se mostró cómo las propiedades magnéticas de las nanopartículas se ven afectadas ampliamente por la energía de anisotropía superficial y las interacciones de intercambio, lo cual

depende del número de átomos y la distancia entre las nanopartículas. Dado que las muestras no fueron enfriadas en presencia de campos magnéticos, se atribuye el segundo eje de anisotropía (de anisotropía aleatoria) al incremento en la concentración de átomos magnéticos en el interior de la nanopartícula ($x > 0.5$).

Agradecimientos Este trabajo ha sido parcialmente financiado por COLCIENCIAS, bajo el proyecto de investigación No. 1106-05-17612 y el CENM bajo el contrato No. 043-2005.

Referencias

- [1] Christy R. Vestal, Z. John Zhang, *J. of Sol. Stat. Chem.*, 175, (2003), 59–62
- [2] N. Feltin, M. P. Pileni, *Langmuir*, 13, 3927-3933, 1997
- [3] A. Kosak, D. Makovec, M. Drofenik, A. Znidarsic, *J. Magn. Mat.*, 272–276, (2004), 1542–1544
- [4] J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Chang, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 7919
- [5] D. A. Garanin, H. Kachkachi, *Phys. Rev. Lett.*, 90, (2003), 65504
- [6] R. Berger, J. Kliava, J. C. Bissey, V. Baietto, *J. App. Phys.*, 87, (2000), 7389-7395