

Uso da ressonância ferromagnética para determinar a distribuição de tamanhos de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *

R. S. de Biasi** e E. C. Gondim***

Resumo

Neste trabalho, medidas de ressonância ferromagnética (RFM) foram realizadas em função da temperatura (0-300K) em nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preparadas pelo método sol-gel. Medindo em várias temperaturas a intensidade relativa do espectro produzido por partículas superparamagnéticas e o campo de anisotropia do espectro produzido por partículas ferrimagnéticas, foi determinada a distribuição de tamanhos de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Observou-se que a distribuição é do tipo log-normal, com um diâmetro mais provável $D_m = 8,1\text{nm}$ e um desvio padrão $\sigma = 0,25$. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão, realizadas nas mesmas amostras, revelaram uma distribuição log-normal com $D_m = 11,2\text{nm}$ e $\sigma = 0,23$. A diferença é atribuída à existência de uma camada superficial amorfa nas partículas.

Introdução

A determinação da distribuição de tamanhos de nanopartículas por ressonância magnética foi objeto de vários trabalhos.¹⁻⁵ Recentemente,⁶ foi mostrado que medindo as intensidades relativas dos espectros superparamagnéticos e os campos de anisotropia dos espectros ferrimagnéticos em função da temperatura, é possível determinar a distribuição de tamanhos

de partícula do sistema. Naquele trabalho, porém, a medida do campo de anisotropia foi facilitada pelo fato de que as partículas magnéticas eram precipitadas de magnetoferrita coerentes com a matriz de óxido de magnésio. O objetivo deste trabalho é mostrar que o mesmo método pode ser aplicado a sistemas nos quais as partículas magnéticas estão orientadas aleatoriamente, como fluidos magnéticos e pós-magnéticos.

* Tradução do artigo: R.S. de Biasi e E.C. Gondim, *Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles*, Solid State Commun. 138, 271 (2006).

** Engenheiro Eletrônico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica (PUC/RJ) e Ph.D. em Engenharia Eletrônica (Universidade de Washington, Seattle, EUA). É Professor Titular do IME.

*** Engenheiro Elétrico (UFRJ), Mestre em Ciências em Engenharia Elétrica (IME) e D.C. em Ciência dos Materiais (IME). É Professor Adjunto da UERJ.

Teoria

O uso da ressonância ferromagnética para determinar a distribuição de tamanhos de partícula de partícula magnética foi discutido em trabalho recente.⁶ Os resultados principais são apresentados a seguir.

A variação com a temperatura da intensidade do espectro de absorção de microondas de partículas superparamagnéticas é dada por

$$\frac{\partial I_{SP}}{\partial T} = CP(D_c(T)) \left[\frac{\pi M_s H_0^{SP}}{2x_c k} \left(\frac{\pi M_s H_0^{SP}}{6x_c kT} \right)^{1/3} \right]^{-1} \quad (1)$$

onde C é uma constante, $P(D)$ é a distribuição de tamanhos de partícula, $D_c(T)$ é o diâmetro crítico abaixo do qual os momentos magnéticos estão desbloqueados à temperatura T , M_s é a magnetização intrínseca das partículas, H_0^{SP} é o campo de ressonância das partículas superparamagnéticas e x_c é o parâmetro crítico, dado por

$$x_c = \frac{\pi M_s H_0^{SP} \langle D \rangle^3}{6k \langle T_c \rangle} \quad (2)$$

onde $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas e $\langle T_c \rangle$ é a temperatura média de bloqueio, dada por

$$\langle T_c \rangle = \frac{\int_0^\infty TQ(T)dT}{\int_0^\infty Q(T)dT} \quad (3)$$

onde

$$Q(T) = C \left(\frac{1}{T} \right)^{1/3} \left(\frac{\partial I_{SP}}{\partial T} \right) \quad (4)$$

pode ser interpretada como a distribuição de temperaturas de bloqueio do sistema.

Para demonstrar a Equação 1, supusemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_c(T)}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{6x_c kT}{\pi \mu_0 H_0^{FM} M_s} \right)^{1/3} = \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{6x_c kT}{\pi \mu_0 H_0^{FM} M_s} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{M_s} \frac{\partial M_s}{\partial T} \right) \approx \frac{1}{3} \left(\frac{6x_c k}{\pi \mu_0 H_0^{FM} M_s T^2} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (5)$$

onde H_0^{FM} é o campo magnético de ressonância do espectro ferrimagnético, já que estamos lidando com temperaturas muito menores que a temperatura de Curie, que para o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é maior que 800 K.

O valor de $\langle D \rangle$ pode ser determinado medindo o campo de anisotropia em função da temperatura e ajustando os resultados experimentais a uma função da forma

$$H_A^{SP} = H_A f_c(x) \quad (6)$$

onde H_A é o campo de anisotropia em amostras de grandes dimensões e f_c é a função⁷ (válida para simetria cúbica)

$$f_c(x) = \frac{1 - 10x^{-1} \coth(x) + 45x^{-2} - 105x^{-3} \coth(x) + 105x^{-4}}{\coth(x) - x^{-1}} \quad (7)$$

onde

$$x = \frac{M_s \pi \langle D \rangle^3 H_0^{FM}}{6kT} \quad (8)$$

Em um trabalho anterior,⁶ o campo de anisotropia foi obtido a partir dos espectros de ressonância magnética calculando a diferença dos campos de ressonância com o campo magnético aplicado ao longo das direções cristalinas [100] e [110]. No presente trabalho, não é possível fazer o mesmo, já que as partículas magnéticas estão orientadas aleatoriamente em uma matriz amorfa. Usamos, em vez disso, o fato de que a forma geral do espectro de RFM de partículas orientadas aleatoriamente reflete

a anisotropia magnética das partículas. Assim, simulando o espectro para vários valores da anisotropia magnética, foi possível determinar, para cada temperatura, o valor que permitia um melhor ajuste do espectro experimental e assim estimar o valor do campo de anisotropia.

Método experimental

Preparação das amostras

As amostras usadas neste estudo foram preparadas pelo método sol-gel, usando a técnica descrita por Hsieh et al.⁸ Uma solução foi preparada misturando 1g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 4mL de etanol e acrescentando 20mL de TEOS, 16mL de água deionizada e duas gotas de HNO_3 . A solução foi deixada secar por uma semana à temperatura ambiente e, em seguida, tratada a 50°C por 2h. Finalmente, pequenos pedaços do gel foram tratados no ar por 20min a 1.000°C .

Métodos de medida

As medidas de ressonância magnética foram realizadas a 9,50GHz, em temperaturas entre 10 e 300K, usando um espectrômetro Bruker ESP 300 e um sistema de refrigeração Displex.

O microscópio eletrônico de transmissão usado neste trabalho foi um JEOL EM 2010. Uma gota da amostra em suspensão em metanol foi depositada no porta-amostra (uma rede de cobre 200 mesh recoberta de carbono) e deixada secar por duas horas à temperatura ambiente antes de serem feitas as micrografias. As partículas tinham forma aproximadamente esférica. Os resultados finais foram obtidos usando um programa de computador que forneceu o raio médio de cada partícula. Na análise final foram usadas 11 partículas.

Resultados experimentais e análise

A figura 1 mostra um espectro típico de RFM para três temperaturas diferentes. Em baixas temperaturas (figura 1a), observa-se uma linha larga, assimétrica, típica de um material ferromagnético policristalino,⁹ enquanto, à temperatura ambiente (figura 1c), observa-se uma linha estreita, simétrica, típica de partículas superparamagnéticas.^{10,11} Em temperaturas intermediárias (figura 1b) é observada uma superposição das duas linhas.

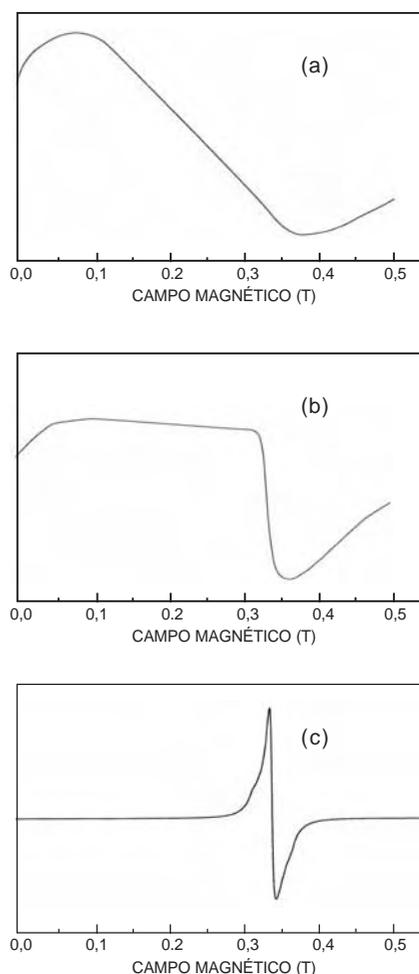


Figura 1 – Espectros de RFM de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ medidos em três temperaturas diferentes: (a) $T = 10\text{K}$; (b) $T = 100\text{K}$; (c) $T = 300\text{K}$

O campo de anisotropia H_A^{SP} das partículas ferrimagnéticas foi obtido a partir dos espectros obtidos em várias temperaturas ajustando a linha larga ao espectro teórico de uma amostra em pó de um material ferrimagnético com a ajuda de um programa de computador.¹² É sabido¹³ que, embora a anisotropia cristalina seja cúbica, efeitos de superfície e/ou de forma às vezes fazem com que a anisotropia efetiva seja uniaxial, tornando difícil distinguir uma distribuição de partículas com a mesma anisotropia de uma distribuição de partículas com o mesmo tamanho. No presente trabalho, os efeitos de superfície e de forma sobre a anisotropia foram desprezados porque os resultados de microscopia eletrônica mostraram que as partículas eram aproximadamente esféricas, uma forma que minimiza os efeitos de anisotropia que não se devem à anisotropia magnetocristalina. A curva da figura 2 foi obtida ajustando a equação 6 aos dados experimentais para calcular o diâmetro médio $\langle D \rangle$. O resultado foi $\langle D \rangle = 9,9\text{nm}$. A partir da variação da intensidade da curva estreita com a temperatura, obtivemos usando a equação 3, $\langle T_c \rangle = 118,9\text{K}$.

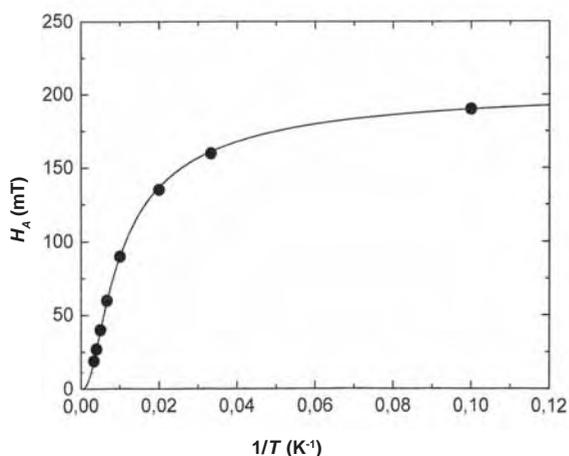


Figura 2 – Variação com a temperatura do campo de anisotropia de amostras tratadas a 1000°C. Cada ponto é a média dos resultados para cinco amostras diferentes

A figura 3 mostra a distribuição de tamanhos de partícula obtida usando a equação 1 para calcular o valor de $P(D)$ para vários valores de T e ajustando os resultados a uma função de distribuição log-normal¹⁴

$$P(D) = \frac{\exp(-s^2/2)}{s D_m \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2s^2} \ln^2 \frac{D}{D_m}\right\} \quad (9)$$

onde D_m é o diâmetro mais provável e s é o desvio padrão. A figura mostra também a distribuição de tamanhos de partícula obtida ajustando os resultados de microscopia eletrônica de transmissão à mesma função. A tabela 1 mostra os parâmetros do melhor ajuste nos dois casos.

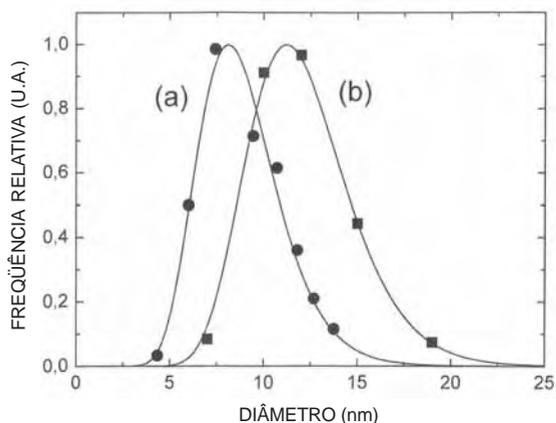


Figura 3 – Distribuição de tamanhos de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) de acordo com as medidas de RFM; (b) de acordo com as medidas de MET

Tabela 1 – Parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula obtida ajustando os dados experimentais (RFM, MET) a uma distribuição log-normal.

	RFM	MET
Diâmetro mais provável (D_m)	$8,1 \pm 0,1 \text{ nm}$	$11,2 \pm 0,1 \text{ nm}$
Desvio padrão (σ)	$0,25 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$

Discussão e conclusões

Este trabalho mostra que o método de RFM, previamente usado para investigar a distribuição de tamanhos de nanopartículas em precipitados ferrimagnéticos coerentes com uma matriz monocristalina,⁷ também pode ser aplicado a partículas orientadas aleatoriamente, já que o desvio padrão da distribuição de tamanhos da partícula é quase o mesmo que o obtido por microscopia eletrônica de transmissão. O fato de que o valor do diâmetro mais provável medido por MET é quase 40% maior que o valor do diâmetro mais provável medido por RFM é atribuído à existência de uma camada desordenada na superfície das partículas¹⁵ que torna o “tamanho magnético” das partículas menor que o tamanho real. Dependendo da aplicação, este “tamanho magnético” pode ser mais importante que o tamanho real; nesse caso, os resultados de RFM podem ser usados

diretamente. Se o tamanho real é mais importante, uma correção pode ser aplicada aos dados de RFM para obter a distribuição de tamanhos reais.

Existem outras formas de medir a distribuição de tamanhos de pequenas partículas magnéticas a partir de medidas magnéticas, como o levantamento de laços de histerese e de curvas de magnetização em amostras resfriadas com e sem campo aplicado. Seria muito difícil comparar a precisão desses métodos com a do método proposto no presente trabalho, já que cada uma envolve um conjunto diferente de hipóteses. O método da ressonância ferromagnética é provavelmente mais indicado quando a anisotropia magnetocristalina é relativamente pequena e a forma das partículas é aproximadamente esférica. Nesse caso, ele permite obter uma estimativa rápida e razoavelmente precisa da distribuição de tamanhos em um sistema de nanopartículas magnéticas.



Referências

- 1 R. Berger, J.C. Bissey, J. Kliava, B. Soulard, *J.Magn.Magn.Mat.* 167, 129 (1997).
- 2 R. D. Sanchez, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, A. Gonzales-Penedo, A.J. Garcia-Bastida, C.A. Ramos, R.D. Zysler, S.R. Guevara, *J.Phys.: Condens. Matter* 11, 5643 (1999).
- 3 R. Berger, J. Kliava, J.C. Bissey, V. Baietto, *J.Appl.Phys.* 87, 7389 (2000).
- 4 R. Berger, J.C. Bissey, J. Kliava, *J.Phys.C.: Condens. Matter* 12, 9347 (2000).
- 5 R. Berger, J.C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournès, *J.Magn.Magn.Mat.* 234, 535 (2001).
- 6 R. S. de Biasi, W.S.D. Folly, *Physica B* 321, 117 (2002).
- 7 R. S. de Biasi, T.C. Devezas, *J. Appl. Phys.* 49, 2466 (1978).
- 8 C.T. Hsieh, W.L. Huang, J.T. Lue, *J. Phys. Chem. Solids* 63, 733 (2002).
- 9 D. L. Griscom, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1509 (1974).
- 10 R. S. de Biasi, T.C. Devezas, *Proceedings of the Ninth International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces*, Poznan, Poland, 1979, p. 38.
- 11 V. K. Sharma and F. Waldner, *J.Appl.Phys.* 48, 4298 (1977).
- 12 P. C. Taylor and P.J. Bray, *J.Magn.Res.* 2, 305 (1970).
- 13 M. R. Diehl, J-Y Yu, J.R. Heath, G.A. Held, H. Doyle, S. Sun, and C. B. Murray, *J.Phys.Chem. B* 105, 7913 (2001).
- 14 R. V. Upadhyay, G.M. Sutariya, R.V. Metha, *J.Mag.Mag.Mat.* 123, 262 (1993).
- 15 O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 63, 184416 (2001).