

Nanomateriales Magnéticos

Fundamentos y Aplicaciones

Francisco H Sánchez

INTEMA - Mar del Plata, Argentina

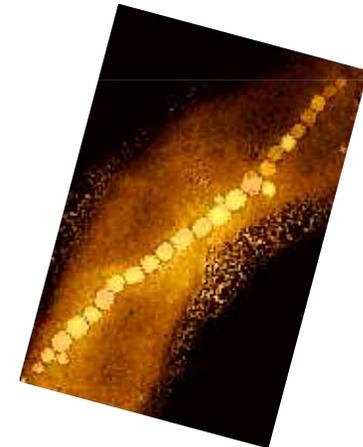
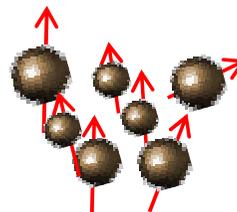
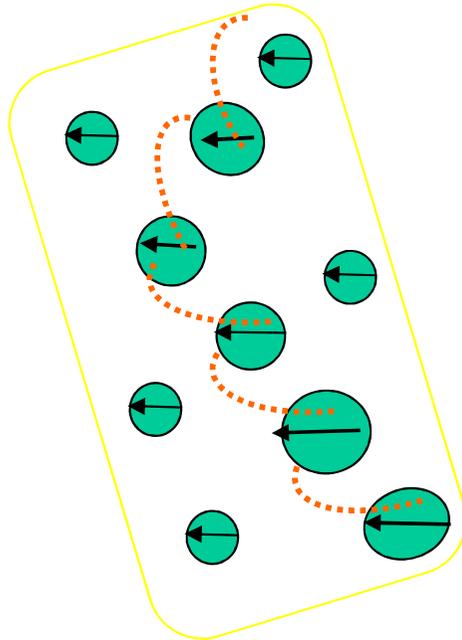
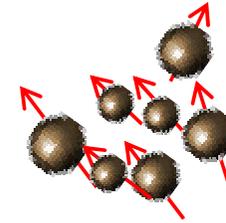
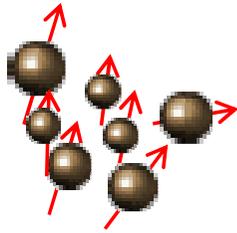
Agosto - 2012

EAFIT – Medellín, Colombia

Noviembre - 2012

Departamento de Física – UNLP

IFLP - CONICET



Programa

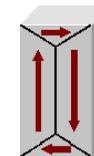
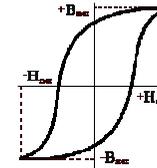
Introducción - Definiciones

Dia-paramagnetismo

Intercambio: ferromagnetismo

Anisotropía

Magnetostática - dominios

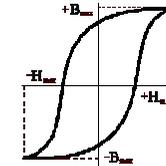


Bibliografía

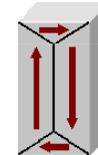
Introduction to Magnetic Materials B.D. Cullity,
(Massachusetts, Addison-Wesley, 1972).



Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Amikami
Aharoni, Oxford Science Publications, 1998.

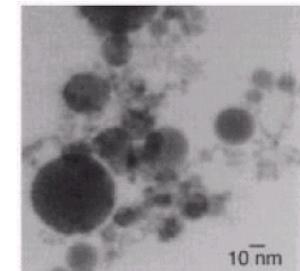


Magnetic Domains (The analysis of Magnetic
Microstructures), Alex Hubert y Rudolf Schäfer,
Springer 1998



Modern Magnetic Materials, Robert C. O'Handley, John
Wiley & Sons, 1999

Introduction to Magnetism and Magnetic Materials,
David Jiles, Chapman & Hall 1996.



Artículos seleccionados

<http://www.fisica.unlp.edu.ar/Members/sanchez/magnetismo-en-materiales-nanoestructurados-eafit>

Introducción

Brevísima historia de los materiales magnéticos-hmm

¿Cómo es un material magnético?

Cantidades Magnéticas de interés práctico

Interacciones Magnéticas

Dominios

Pequeñas partículas

Red Nacional de Magnetismo and Materiales Magnéticos (RN3M):

LBT: LOW TEMPERATURE PHYSICS LAB. **FCEyN - UBA***ires*

LAL: LASER ABLATION LAB., **FI - UBA***ires*

LSA: AMORPHOUS SOLIDS LAB., **FI - UBA***ires*

GSM: GROUP OF NANOSTRUCTURED MATERIALS MADE BY
MECHANOSYNTHESIS, **FCE - UNLP***lata*

LAFMACEL: PHYSICAL CHEMISTRY OF CERAMIC ELECTRONIC MATERIALS
LAB., **FI - UBA***ires*

LEMöss: MÖSSBAUER SPECTROSCOPY LAB, **CAC – CNEA***bares*

GMC: CONDENSED MATTER GROUP, **CAC – CNEA***bares*

GMOxAl: GROUP OF MAGNETISM AND STRUCTURE IN OXIDES AND ALLOYS,
FCE - UNLP*lata*

HIIS: HYPERFINE INTERACTIONS AT IMPURITY SITES IN SOLIDS, **FCE -
UNLP***lata*

GCM: MATERIALS SCIENCE GROUP, **FAMAF - UNCOR***doba*

LRM-CAB: MAGNETIC RESONANCE GROUP, **CAB – CNEA***bares*

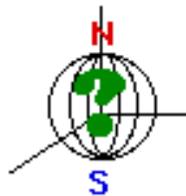
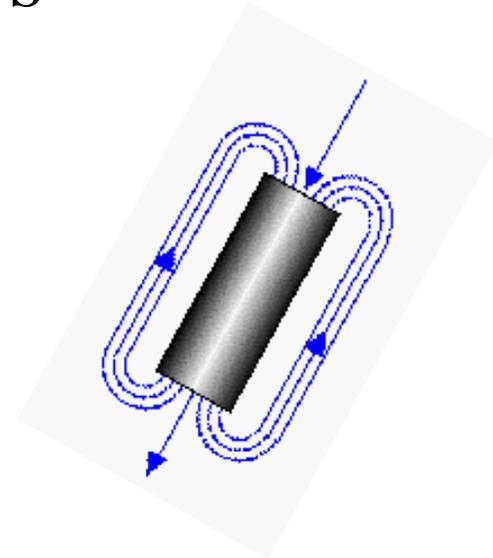
GTPEM: ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES THEORY GROUP, **CAC –
CNEA***bares*

LAFISO: SOLID STATE LABORATORY **FCyE - UNT***ucuman*

G3M: MAGNETIC MATERIALS GROUP, **FCE - UNLP***lata*



Discrecional y brevísima historia de los materiales magnéticos



600 AC

Las propiedades magnéticas de piedras de ferrita férrica natural (Fe_3O_4) (piedra imán) fueron descritas por chinos y filósofos griegos.

Leyenda:
hace 4000 años
en el norte de Grecia
región de Magnesia,

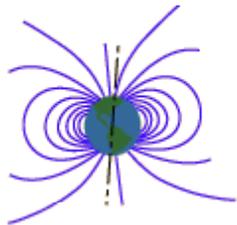


Magnetita Natural
(Lodestone)

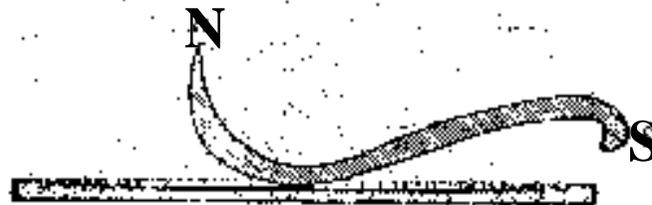
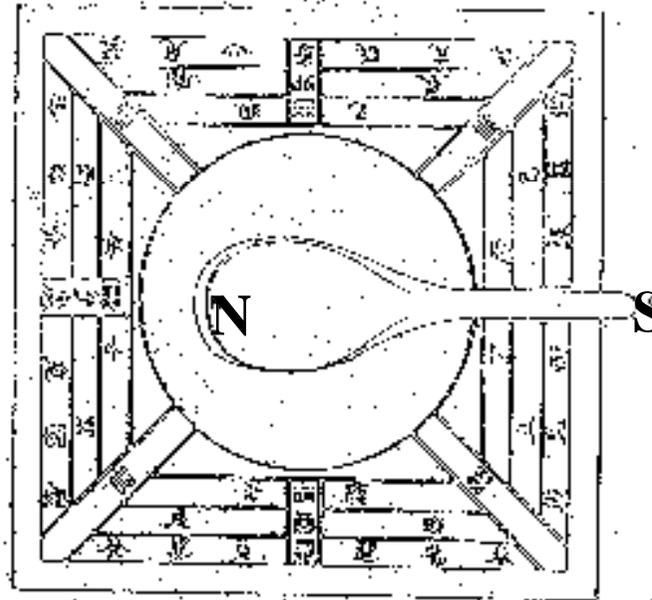


Siglo I AC

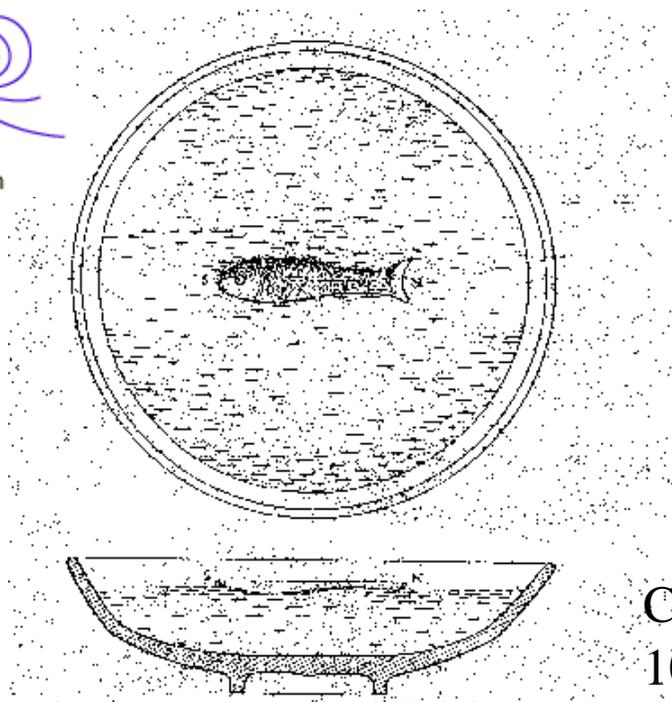
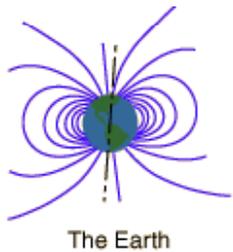
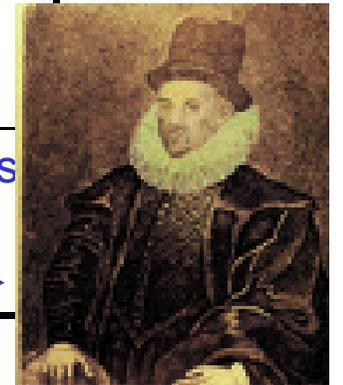
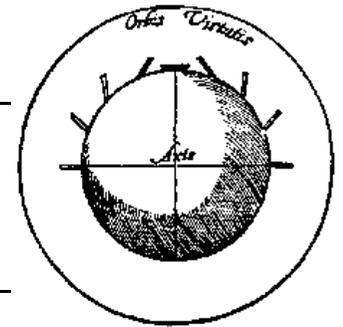
Adivinos chinos usan la piedra imán, posiblemente dando lugar a brújulas primitivas. (Mencionado en los Discursos de Wang Chung - 83 A.C.)



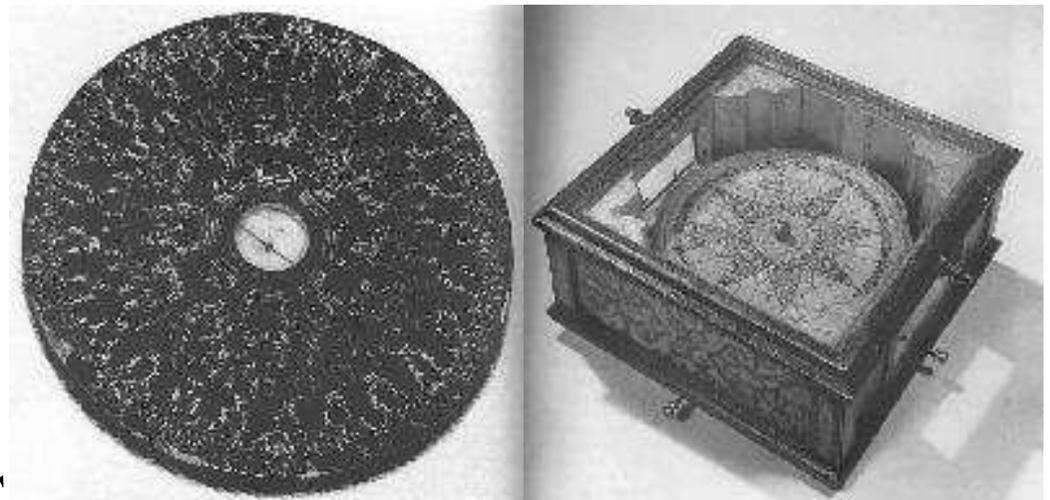
The Earth



Siglo XI	(China) se logra magnetizar varillas de hierro calentándolas “al rojo” y enfriándolas mientras se las mantiene en dirección nort-sur.
1175	Primera referencia occidental a la brújula. Alexander Neckem, un monje inglés de St. Albans describe su funcionamiento.
1600	William Gilbert (1544-1603), después de 18 años de experimentos con imanes y electricidad, termina su libro <i>De Magnete</i> . Demuestra que la Tierra es un imán.



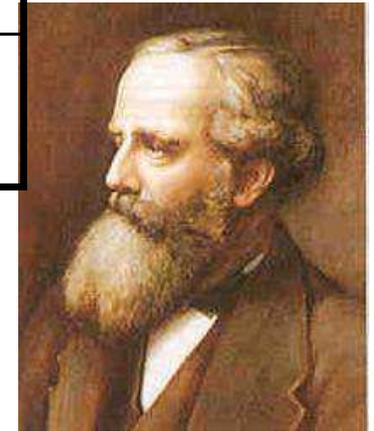
China,
1000 DC



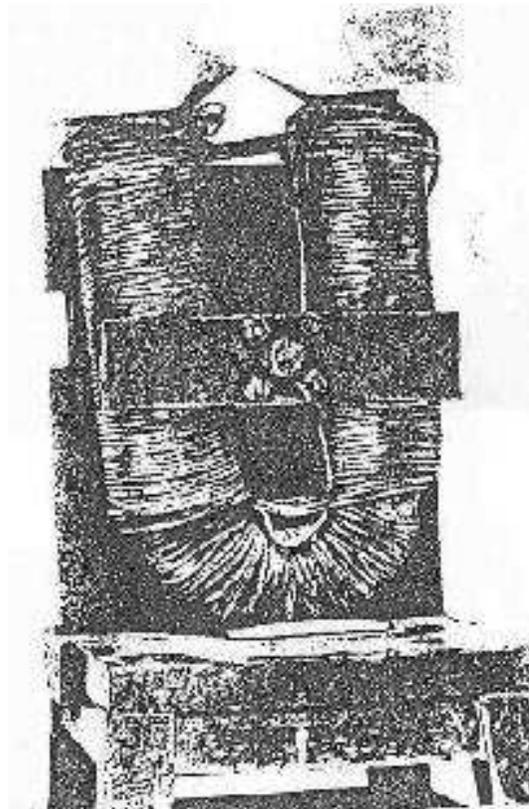
China-Portugal, 1500 DC



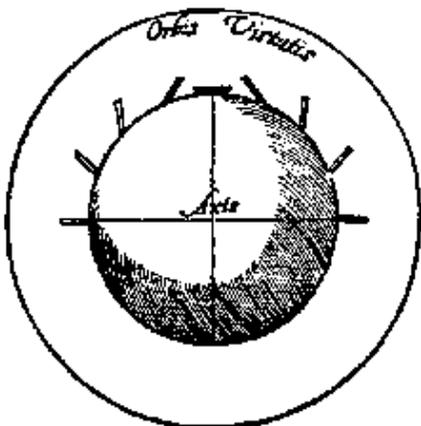
1750	John Mitchel, fabrica imanes de acero.
1820	El físico Hans Christian Oersted, demostró que una corriente eléctrica produce un campo magnético.
1831-1879	El matemático escocés James Maxwell completa la unificación de las teorías de la electricidad y el magnetismo. →



James Clerk
Maxwell



electroimán

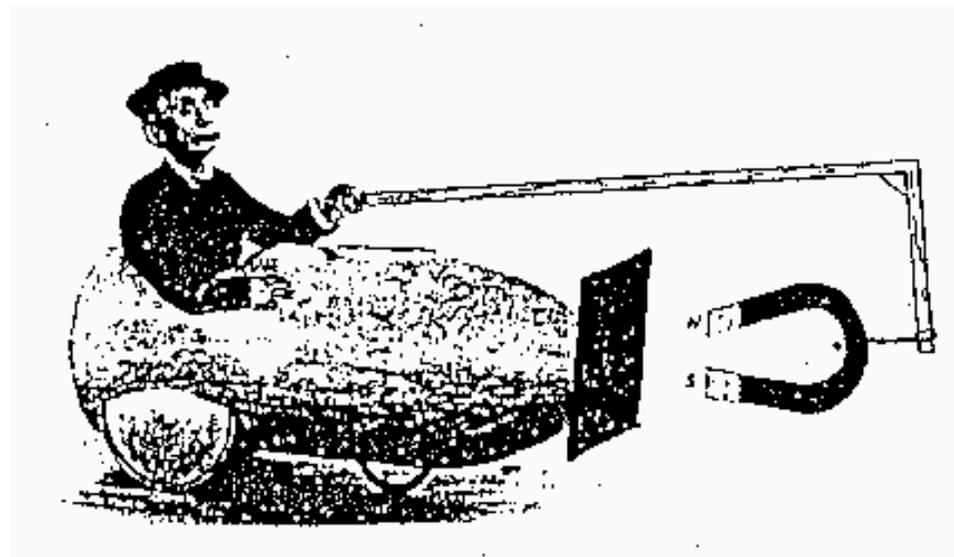


$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{B} &= 0, \\ \nabla \times \vec{E} + \partial \vec{B} / \partial t &= 0, \\ \nabla \cdot \vec{D} &= \rho, \\ \nabla \times \vec{H} - \partial \vec{D} / \partial t &= \vec{j}.\end{aligned}$$

siglo XX,
importantes
avances científicos
y tecnológicos

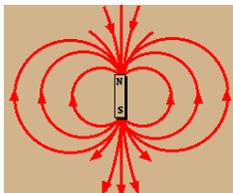
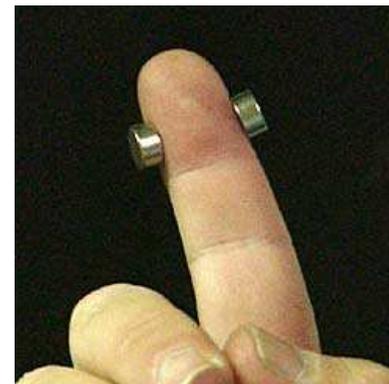


1930	Imanes de alnico. I. Mishima produce el primer imán de Alnico (aleación de hierro, níquel, y aluminio).
1952	Imanes cerámicos. J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, y G.W. Van Oosterhout de Phillips, desarrollan los primeros imanes comerciales de ferritas.

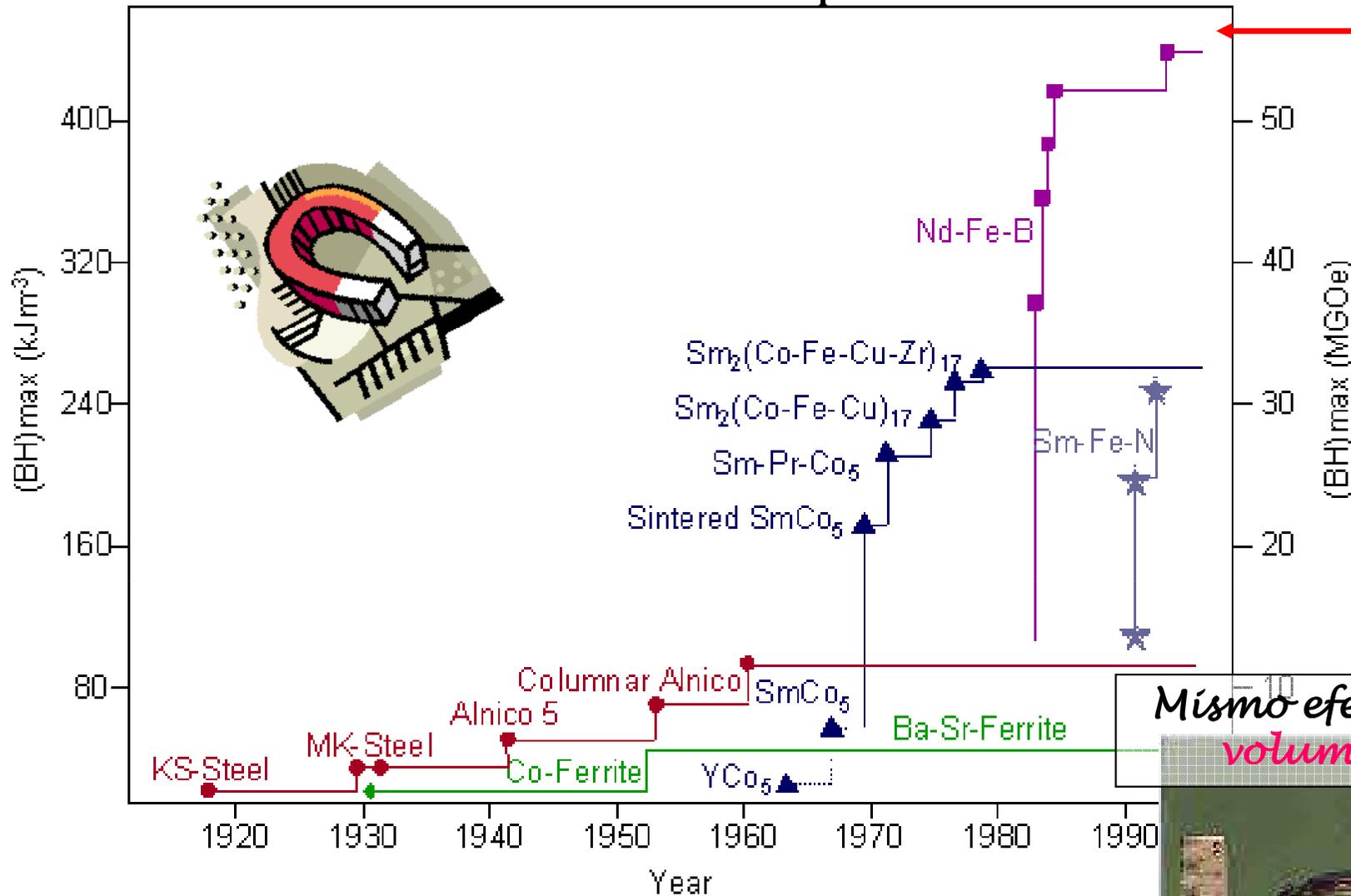




1972	Karl J. Strnat y Alden Ray aumentan la “dureza de imanes de Sm-Co ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 30 MGOe).
1983	Imanes de Neodimio-hierro-boro. General Motors, Sumitomo Special Metals y la Academia de Ciencias de China desarrollan un producto ultra “duro” (35 MGOe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).



Desarrollo de imanes permanentes



Imanes nanocompuestos de tierras raras

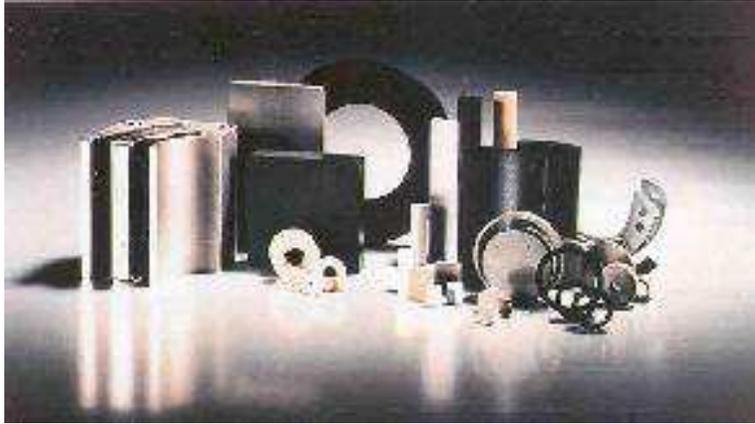


Mismo efecto magnético, volumen diferente

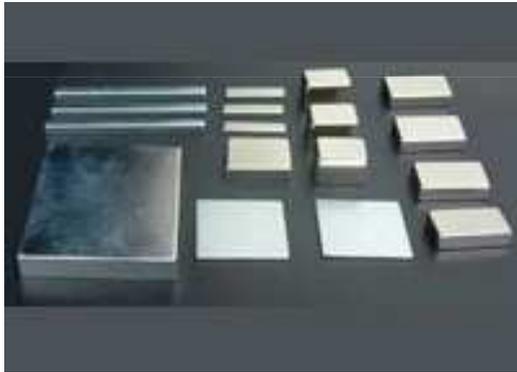
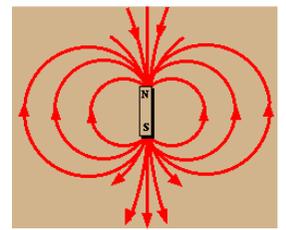


Motores, generadores, dispositivos de sujeción, aceleradores, magnetómetros, etc. etc. etc.

magnetita
alnico
Nd-Fe-B

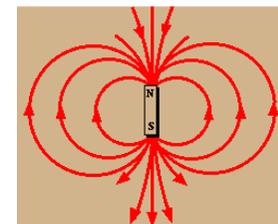


Imanes modernos



Formas y distribuciones de magnetización arbitrarias





Alnico

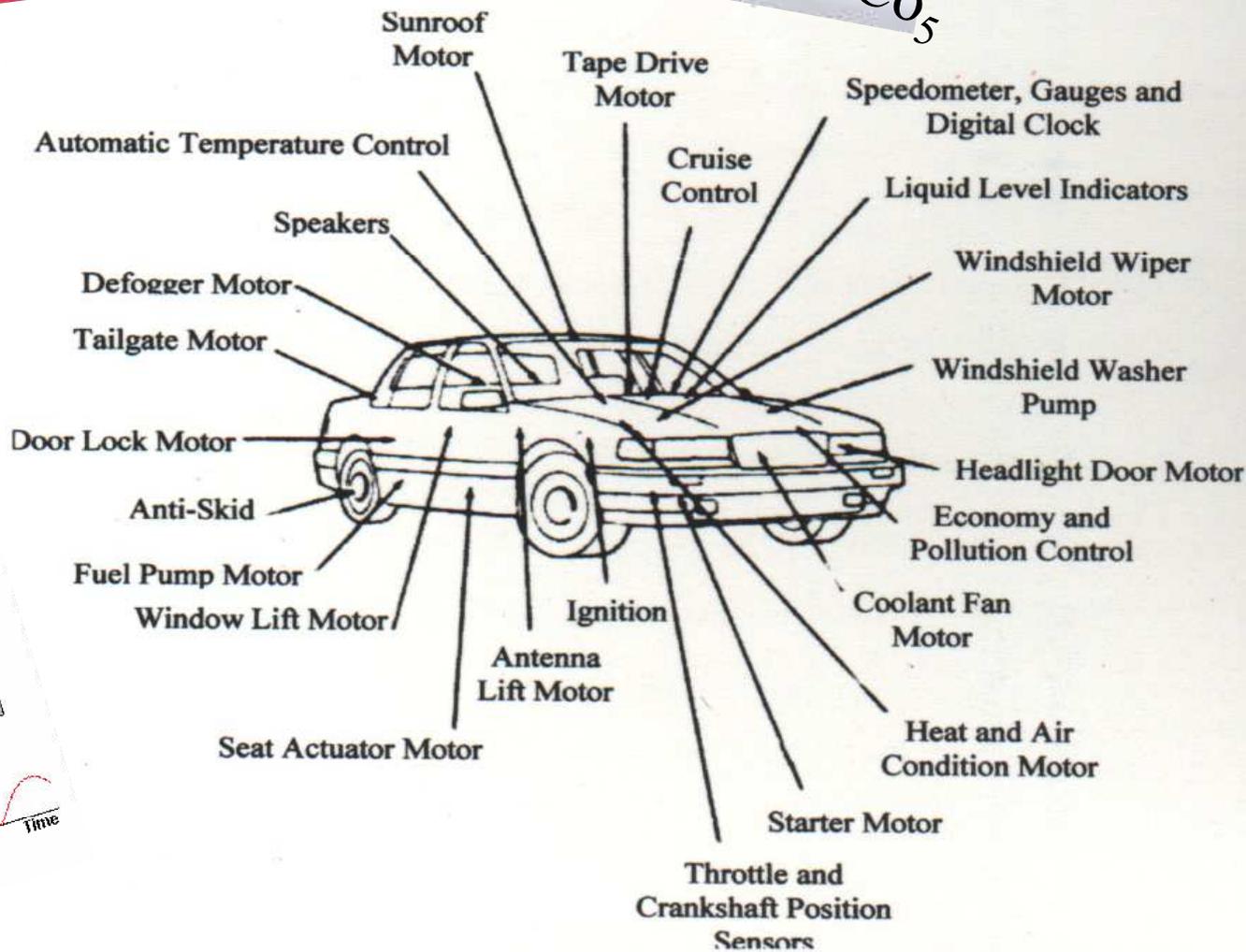
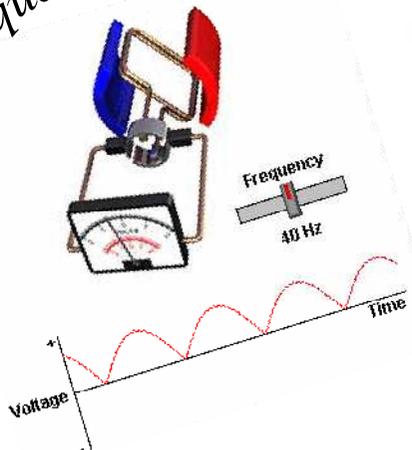


SmCo5

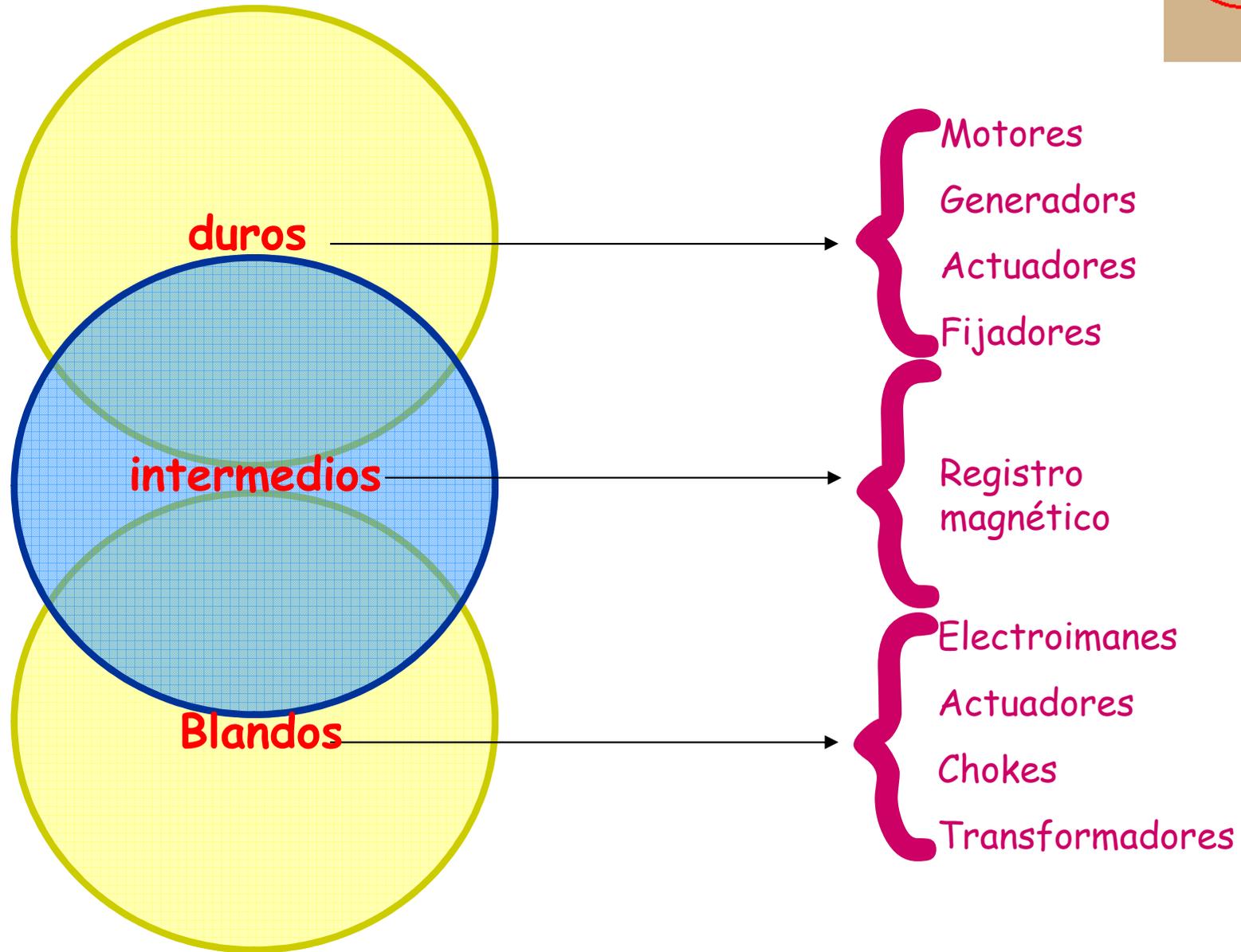
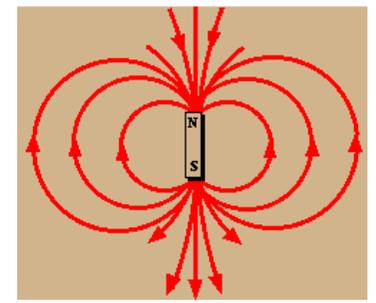
Más energía
amacenada

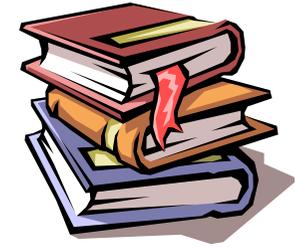
Dispositivos
más
eficientes

Motores
más
pequeños



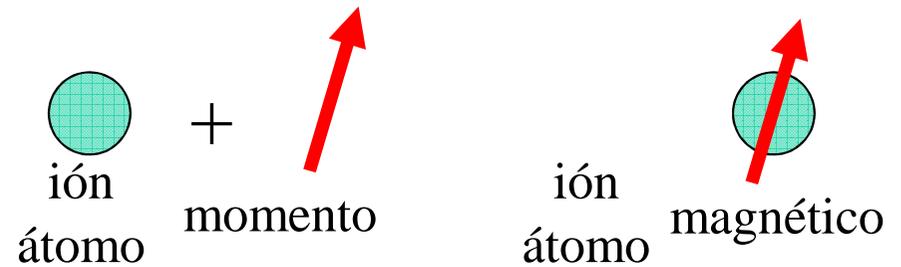
Materiales magnéticos de uso masivo y global



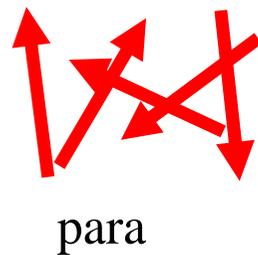


¿Cómo es un material magnético?

Momento magnético atómico permanente



Desorden a cualquier T
No hay interacciones



Orden para $T < T_c$
Interacciones

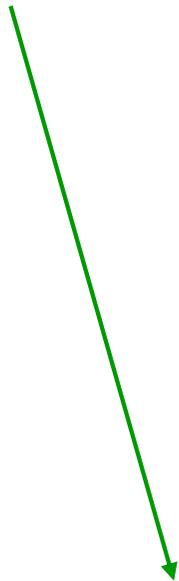




¿Cómo es un material magnético?

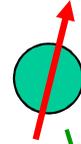
Momento Angular atómico \mathbf{J}

($\mathbf{J} \neq 0$) momento magnético permanente
 $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J}$

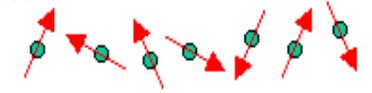


Ausencia de momento magnético permanente

$$\vec{J} = 0 \Rightarrow \vec{\mu} = 0$$



Paramagnetos (ausencia de interacciones entre momentos)



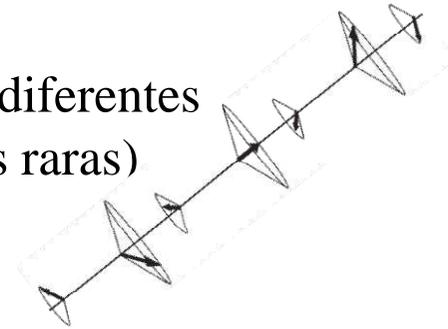
Ferromagnetos (Fe, Co, Ni, etc)



Antiferromagnetos (Cr, etc)



Ordenamientos diferentes (ejemplo: tierras raras)



Diamagnetos (ej: gases nobles, Ca, Ba)

The periodic table of the elements

Dia

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Anti

Ferro

Para

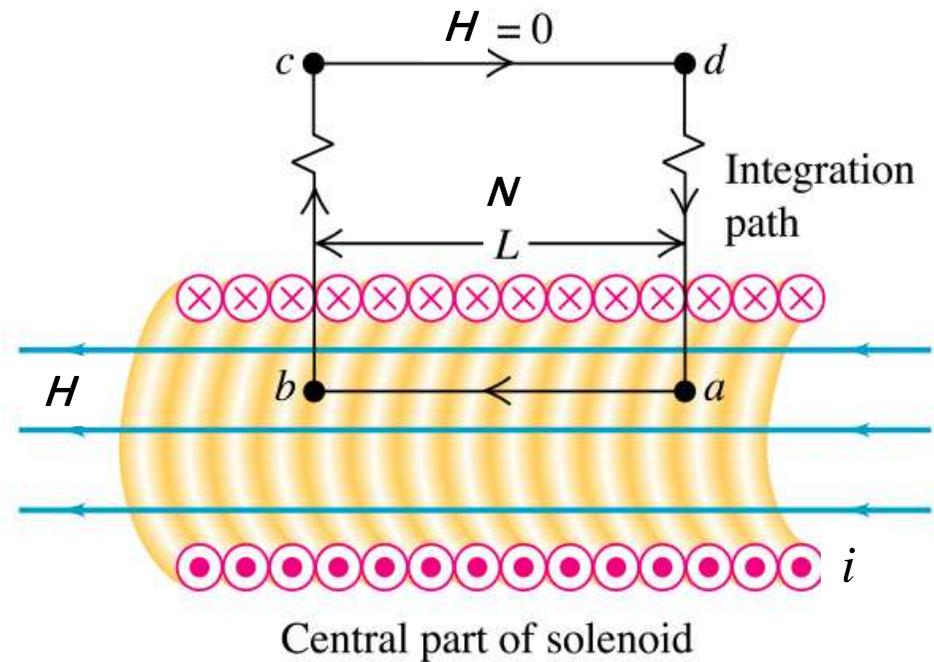
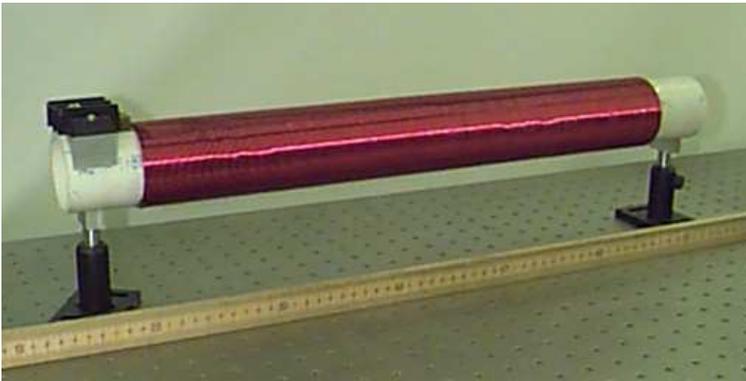
Para

- Metals
- Metalloids
- Non-metals
- Transition Metals
- Gases

Campo Magnético H

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_{tot} \Rightarrow H = Ni / L \Rightarrow [H] = A / m$$

Solenoido largo



Magnitudes básicas

Inducción \mathbf{B}

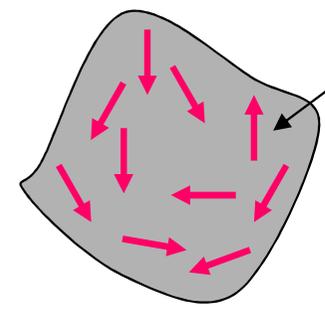
$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

$$[M] = A / m$$

$$[B] = \text{Tesla}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} Tm / A$$

Magnetización \mathbf{M}



Momento magnético \mathbf{m}_i

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i$$

$$[m_i] = Am^2$$

$$[MB] = \text{Joule} / m^3; [MB] = A\text{Tesla} / m$$

$$\boxed{\text{Tesla} = \text{Joule} / Am^2}$$

Relaciones entre \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{M}

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu_0 (\vec{\mathbf{H}} + \vec{\mathbf{M}})$$

Validez general

Relaciones empíricas
aproximadas

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu \vec{\mathbf{H}}$$

Permeabilidad

$$\vec{\mathbf{M}} = \chi \vec{\mathbf{H}}$$

Susceptibilidad

$$[\mu] = \text{Tesla.m} / \text{A}$$

χ adimensional

Relaciones entre \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{M}

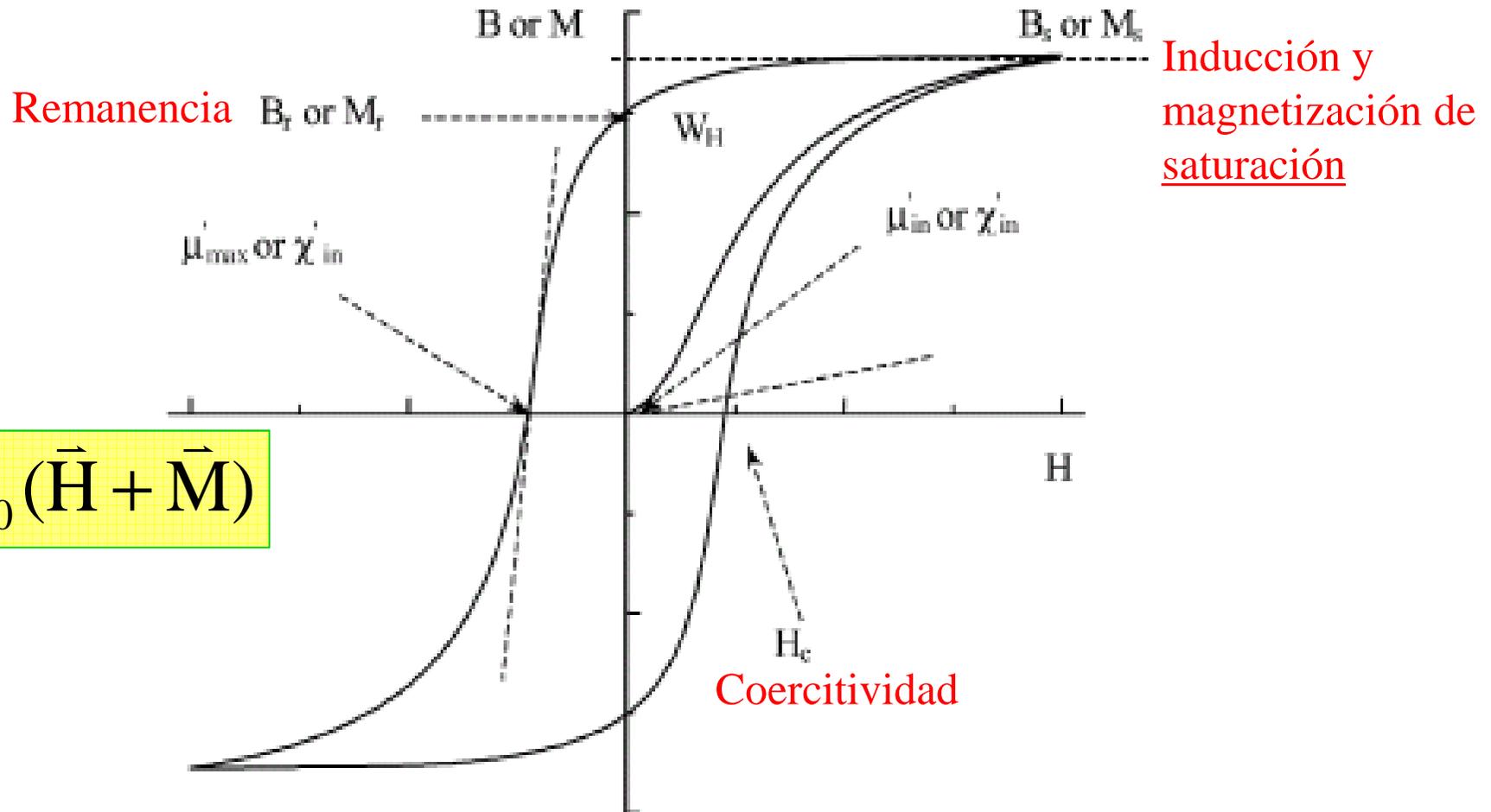
$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$
$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi)$$

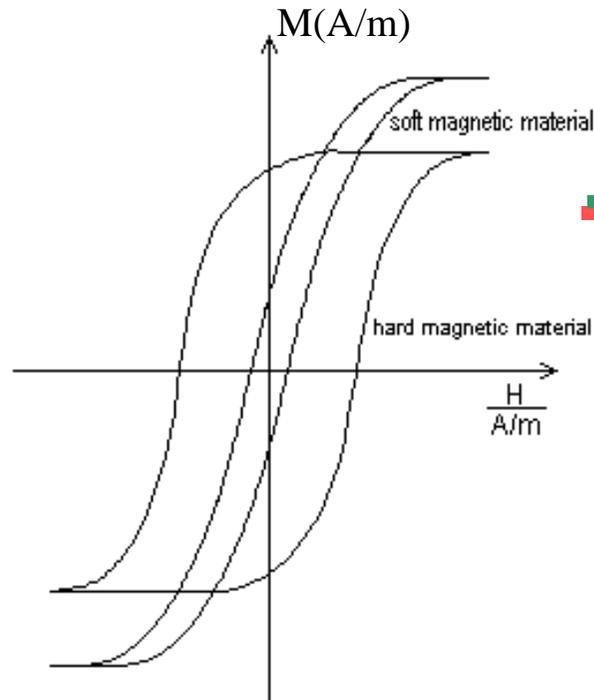
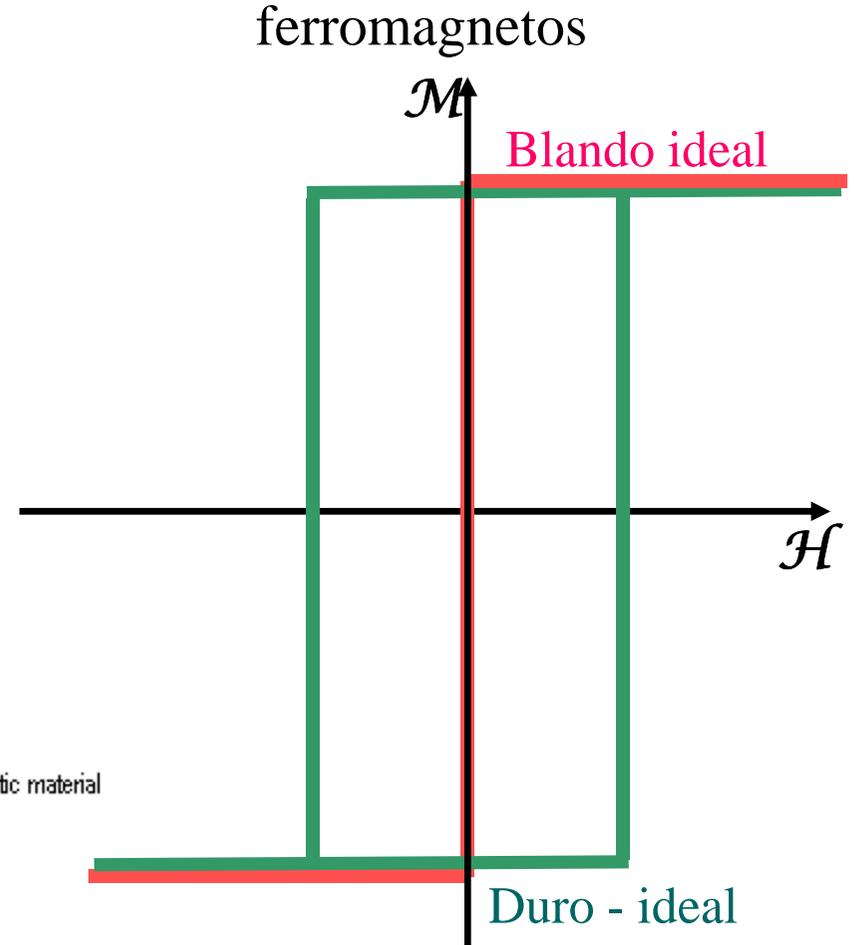
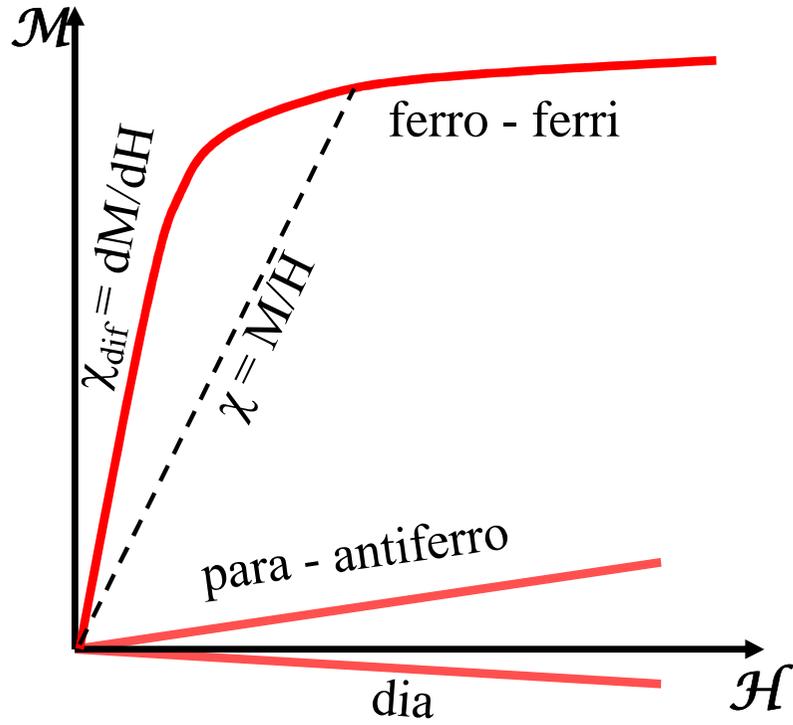
Ferromagnetos $\rightarrow \mu / \mu_0 \gg 1 \rightarrow \chi \approx \mu / \mu_0$

Relaciones entre **B**, **H**, **M**



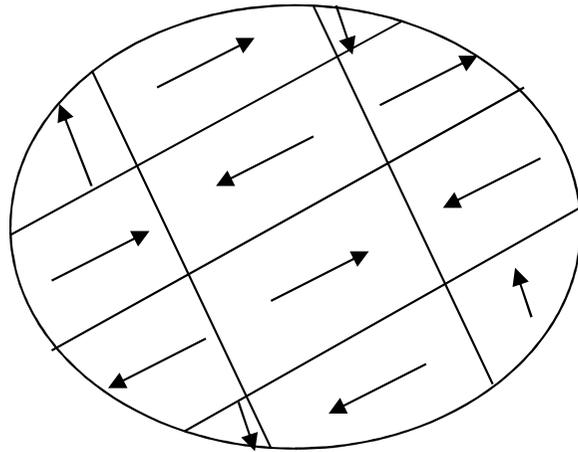
$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

Tipos de materiales magnéticos

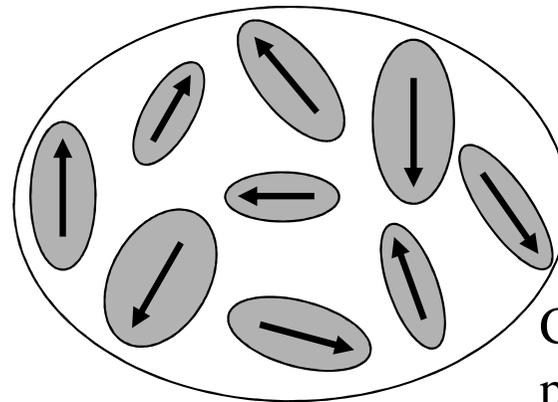


Ejemplos de materiales ferromagnéticos

Dominio: región donde todos los momentos están alineados



Monocristal “grande”
multidominio

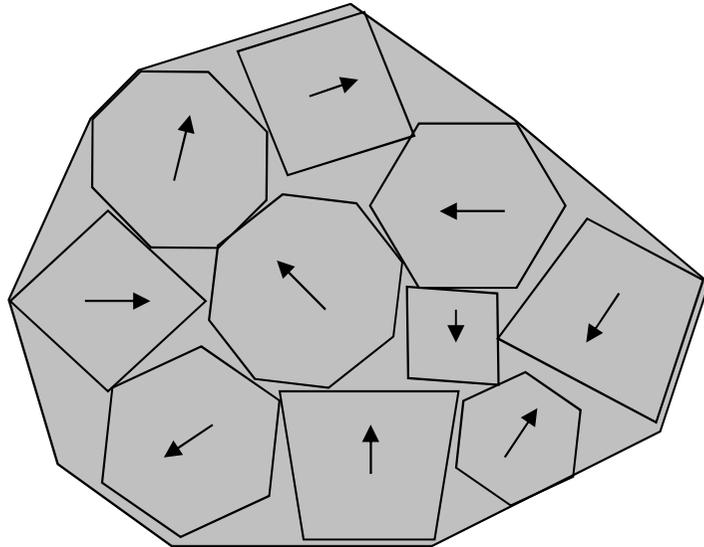


Conjunto de
partículas
cristalinas
monodominio

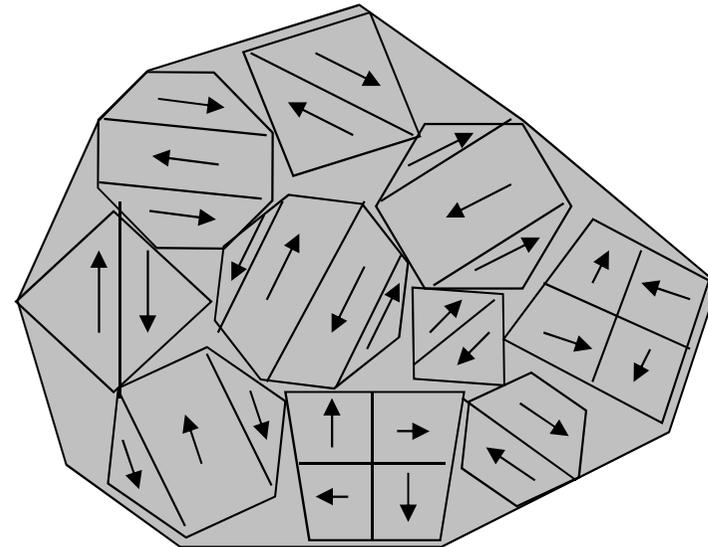
Ejemplos de materiales ferromagnéticos

Dominio: región donde todos los momentos están alineados

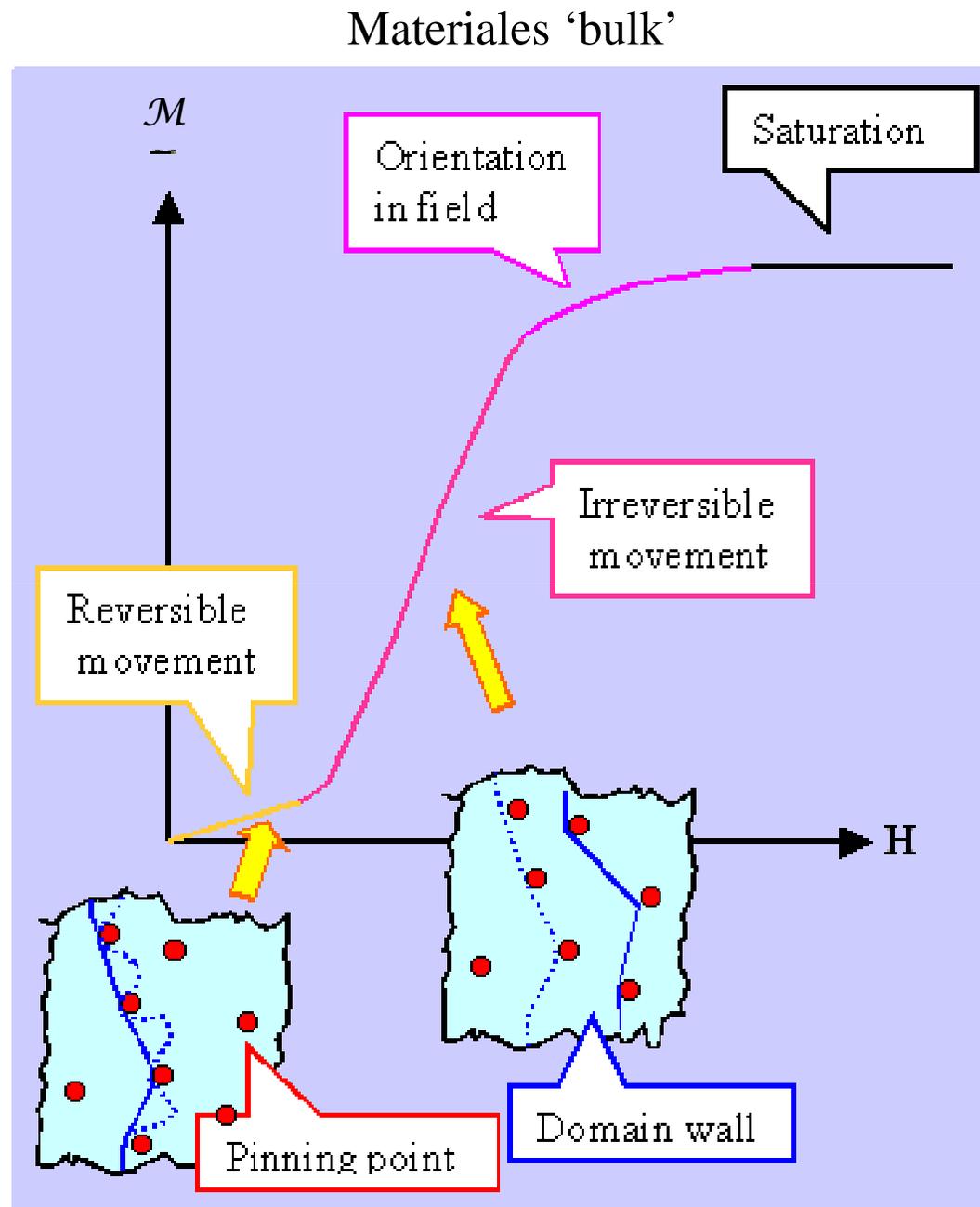
Policristal.
Conjunto de
cristales
monodominio



Policristal.
Conjunto de
cristales
multidominio

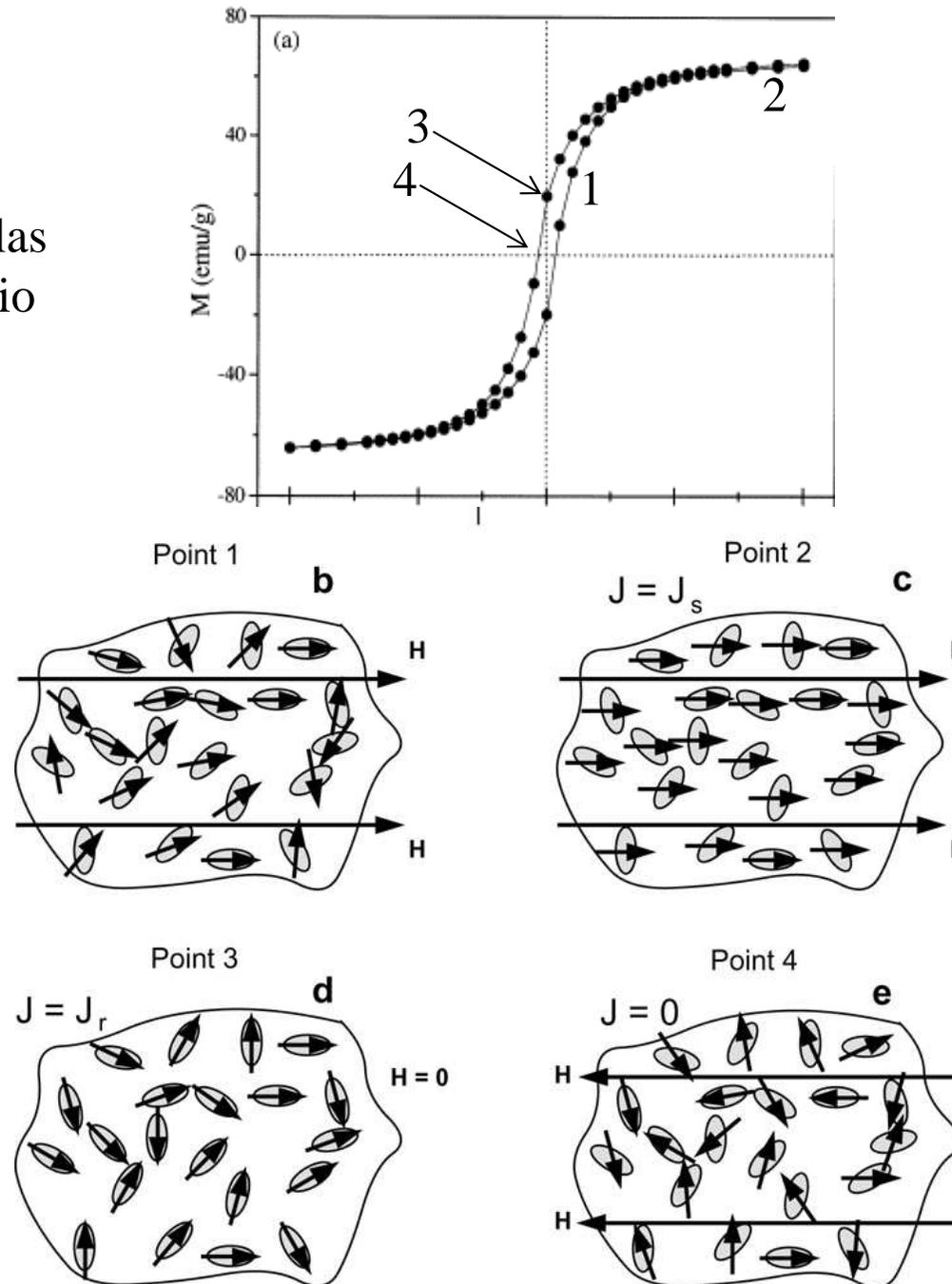


Procesos de magnetización

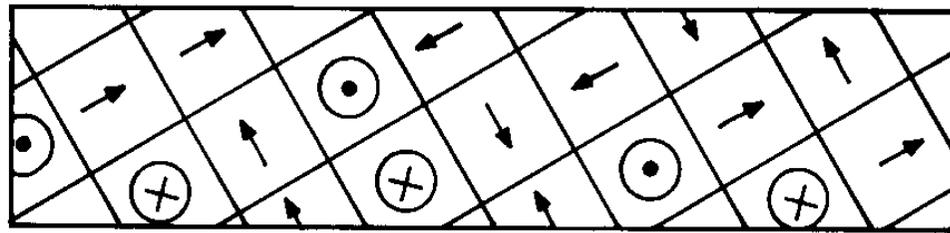


Procesos de magnetización

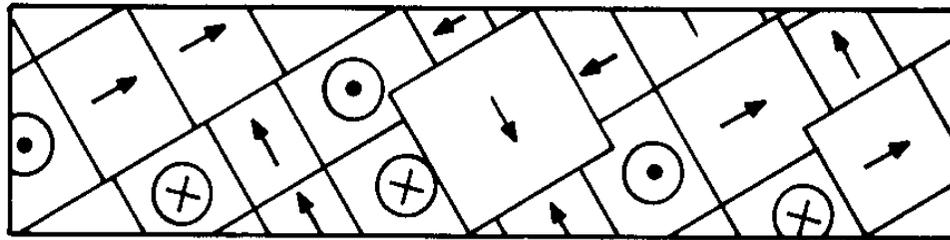
Nanopartículas monodominio



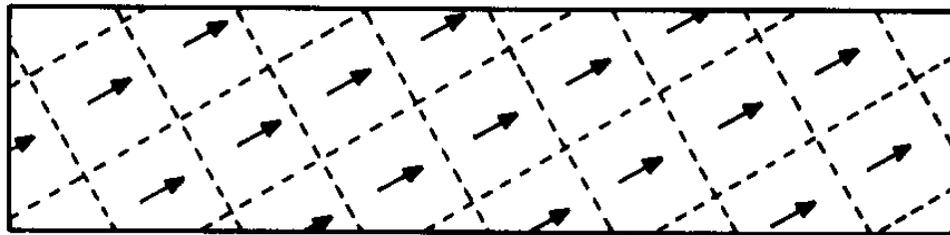
Procesos de magnetización



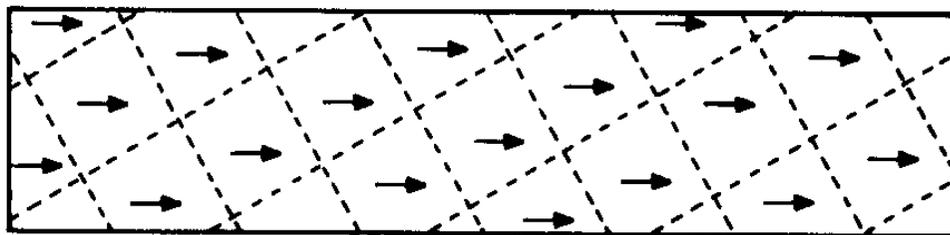
(a)



(b)



(c)



(d)

Monocristal
multidominio

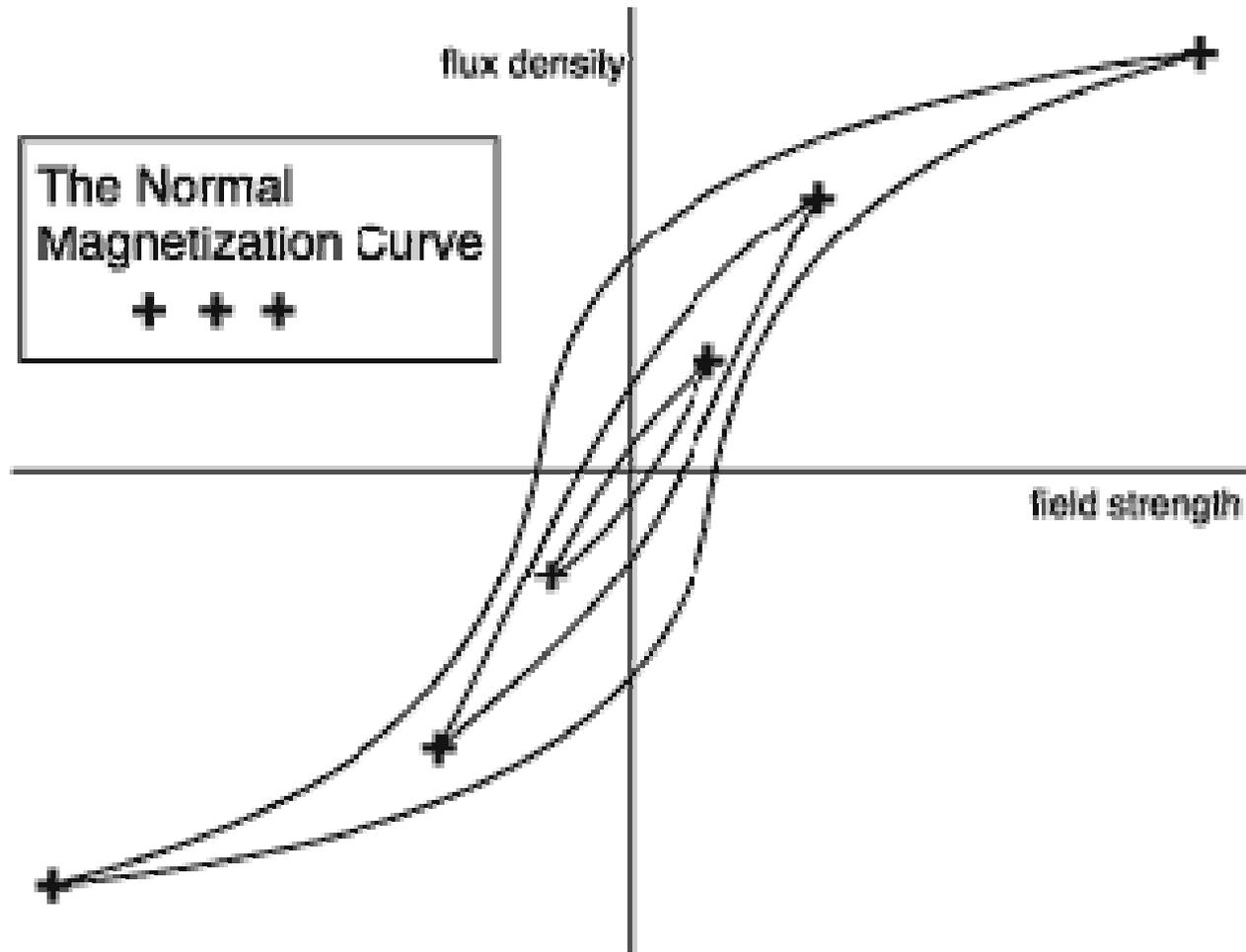
Movimiento de paredes
reversible e irreversible

Orientación con el
campo (reversible)

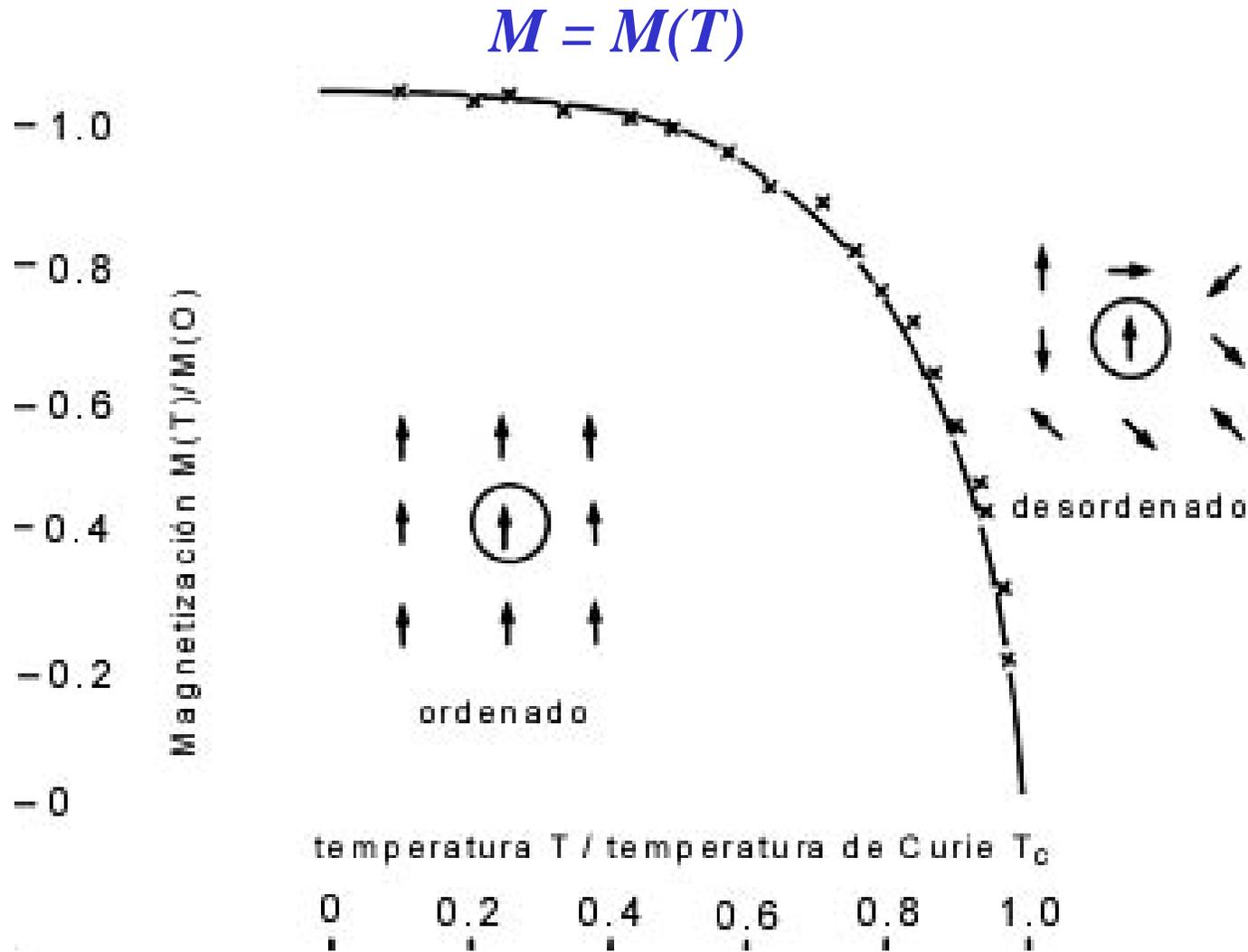
saturación

Procesos de magnetización

Ciclos menores



Magnetización vs temperatura



Ferro y ferrimagnetos

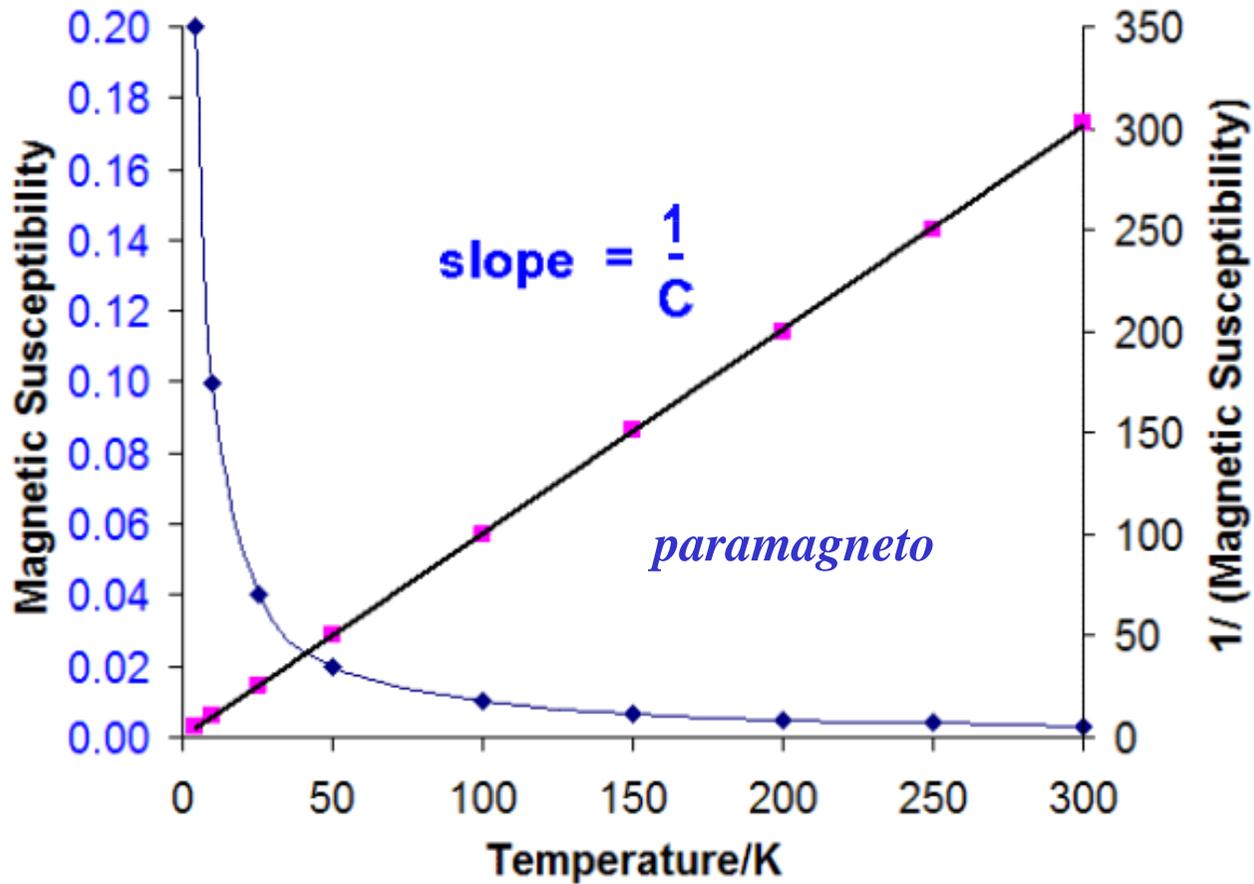
Magnetización vs temperatura

$$\chi = M / H$$

$$\chi(T) = \alpha / T$$

(Curie)

Curie Law Plots

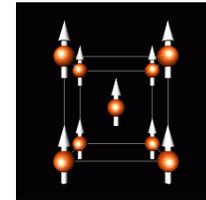


Interacciones Magnéticas

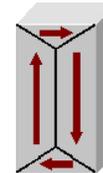
Interacción de Intercambio



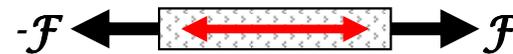
Anisotropía Magnetocristalina



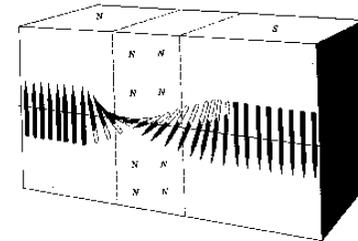
Energía Magnetostática



Energía Magnetoelástica



Energía de pared de Dominio



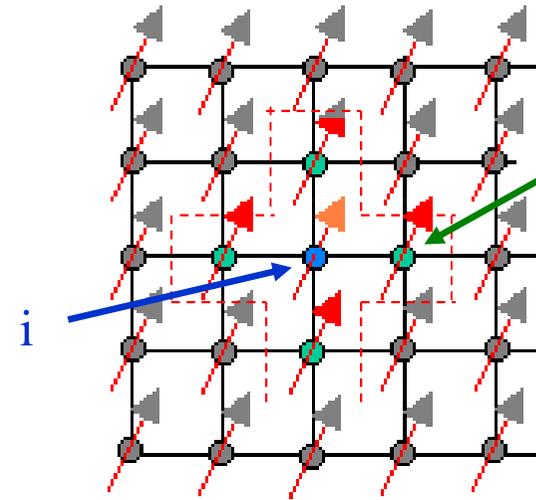
Interacciones Magnéticas

Intercambio: interacción de corto alcance

solamente interacción entre vecinos.

Un fenómeno mecánico-cuántico conducente a ordenamiento ferro, antiferro, etc.,

$$E_J = -2 \sum_i^N \sum_j^z J_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$



Integral de intercambio

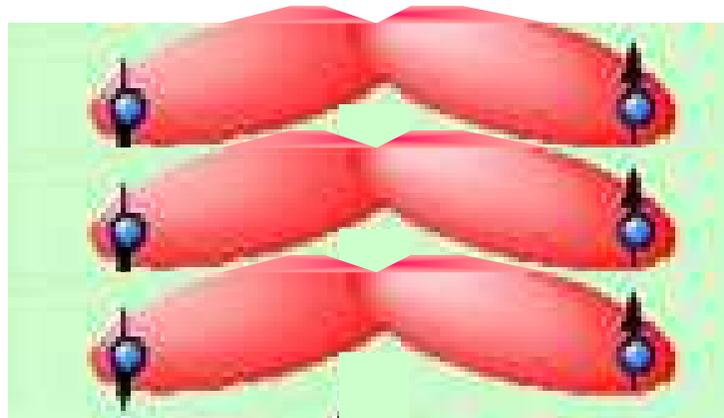
$$J(r) \approx e^{-r/r_0}$$

N átomos/iones en el sistema

Z primeros vecinos

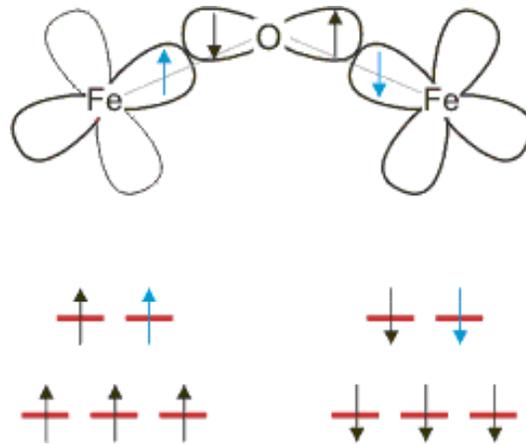
Interacción de Intercambio

$$E_J = -2 \sum_i^N \sum_j^z J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$



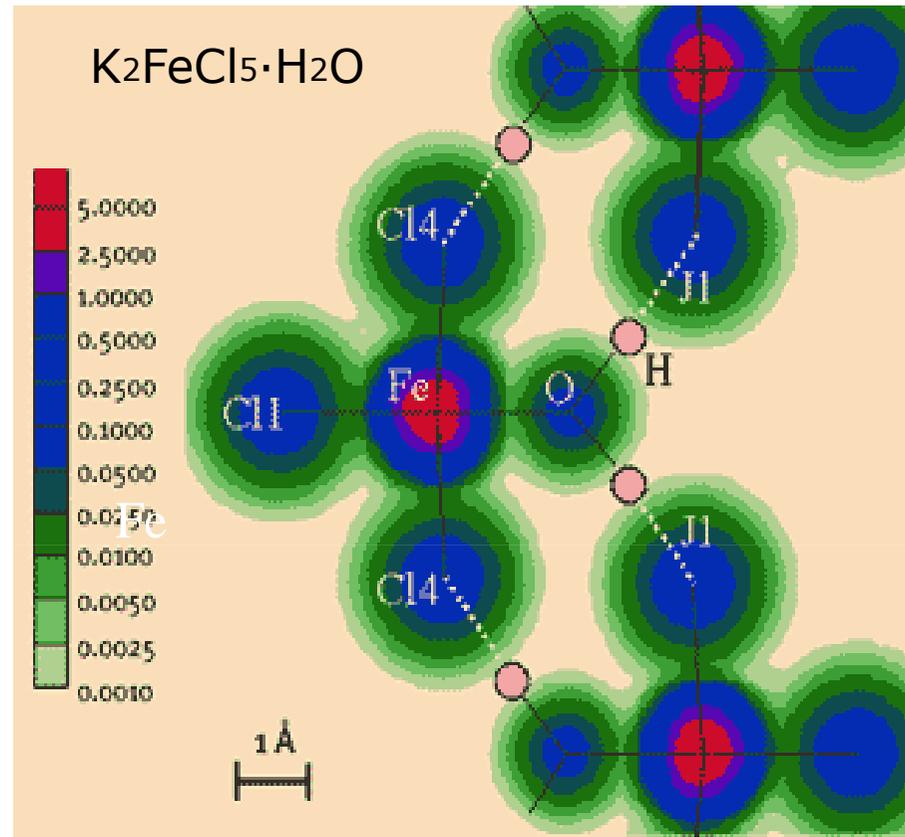
overlap of electrons
causes spin-spin coupling

Interacción de Superintercambio



Acoplamiento entre espines del Fe
mediada por oxígenos

Interacción de Superintercambio

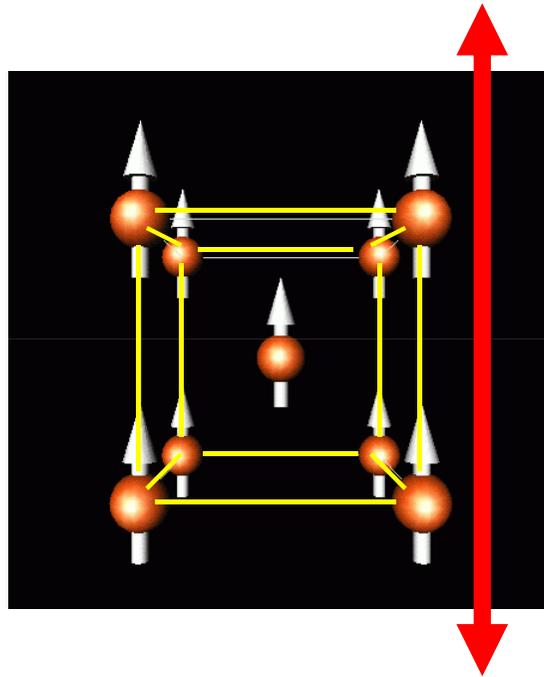


Densidad de spin en el plano que contiene el camino de super intercambio $FeCl \cdots (H)OFe$. Normalizada a $5 \mu_B$ por octaedro.

Interacciones Magnéticas

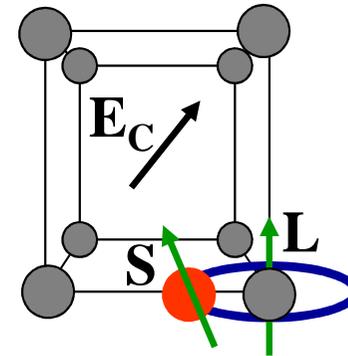
Anisotropía magnetocrystalina

Fe



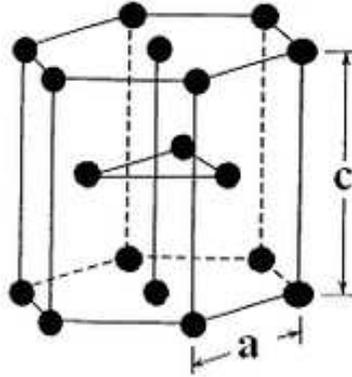
Estructura cristalina :
anisotropía
magnetocrystalina

interacciones
Spin – órbita +
campo cristalino

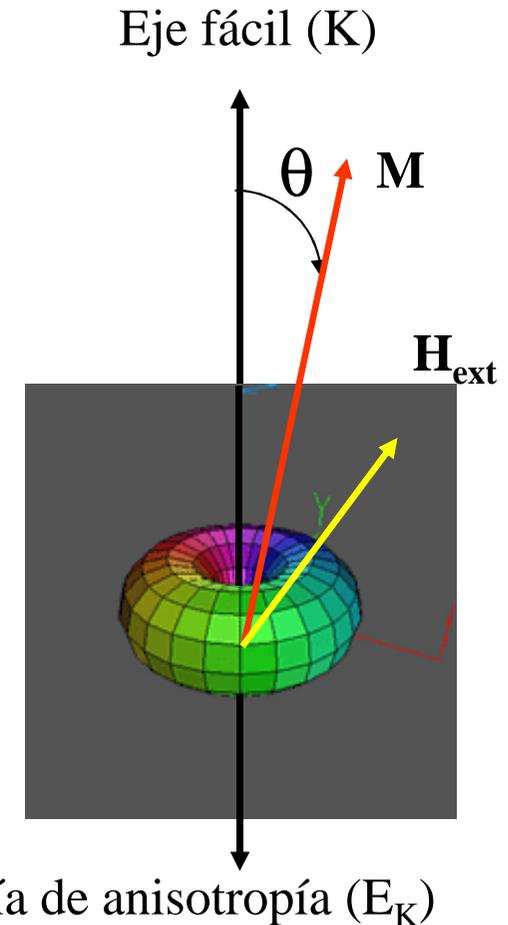
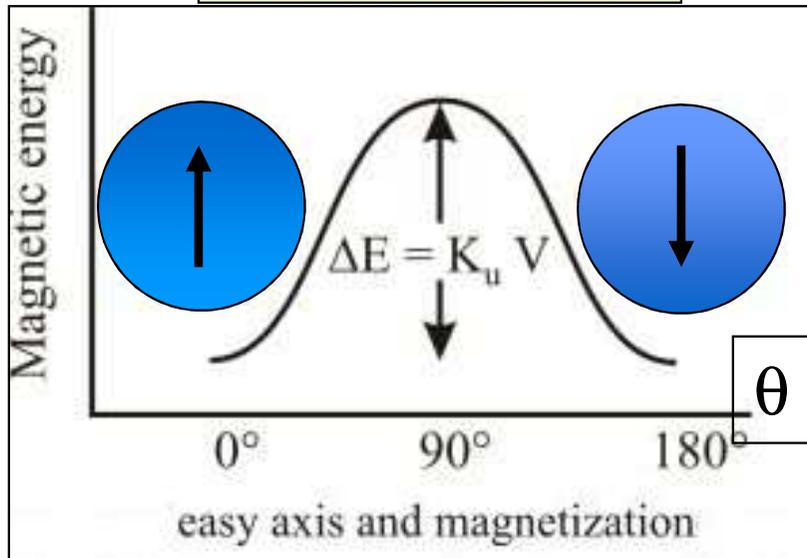


Energía de anisotropía Magnetocristalina

situación uniaxial; ejemplo: Co hcp

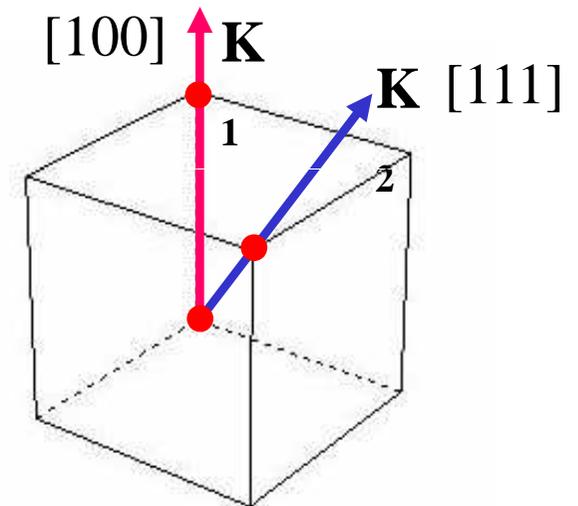
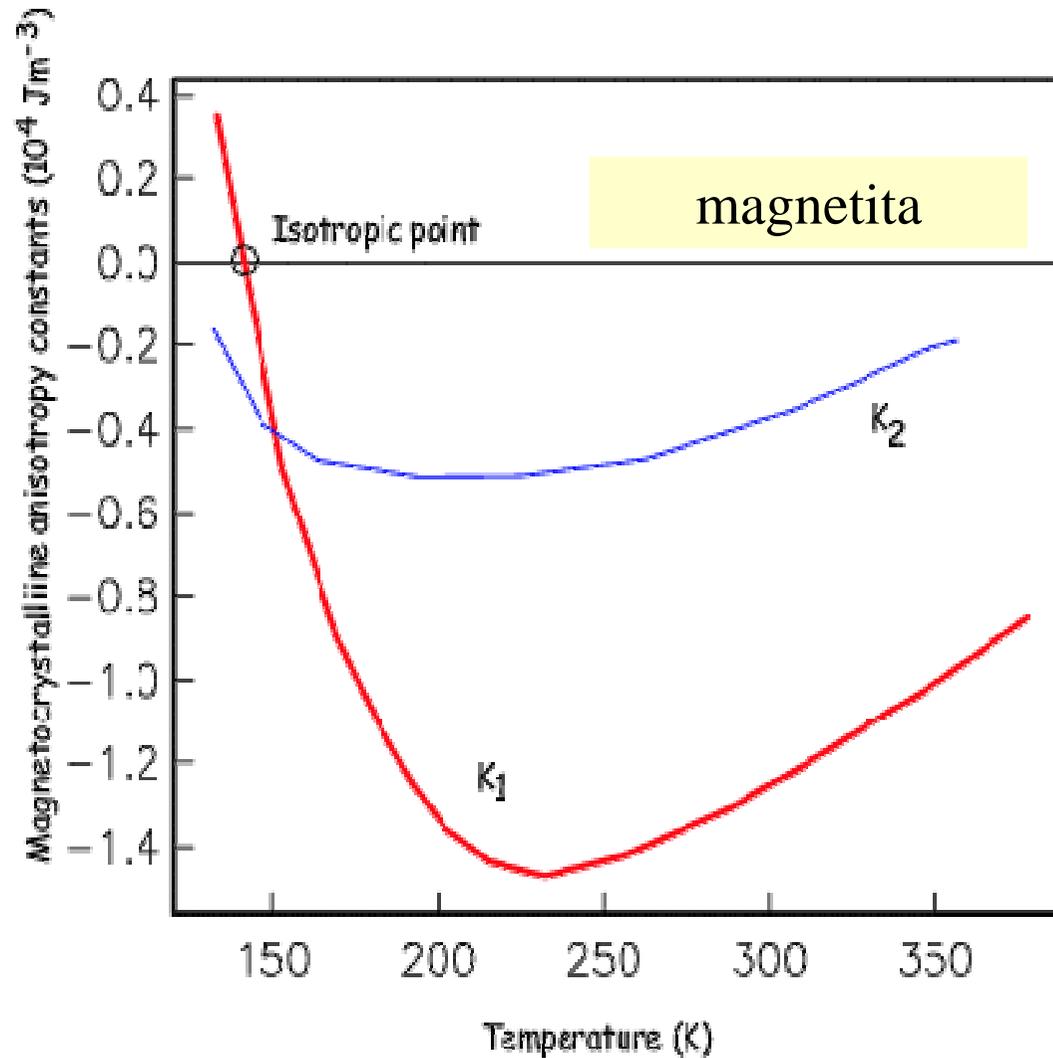


$$E_K = KV \sin^2 \theta$$



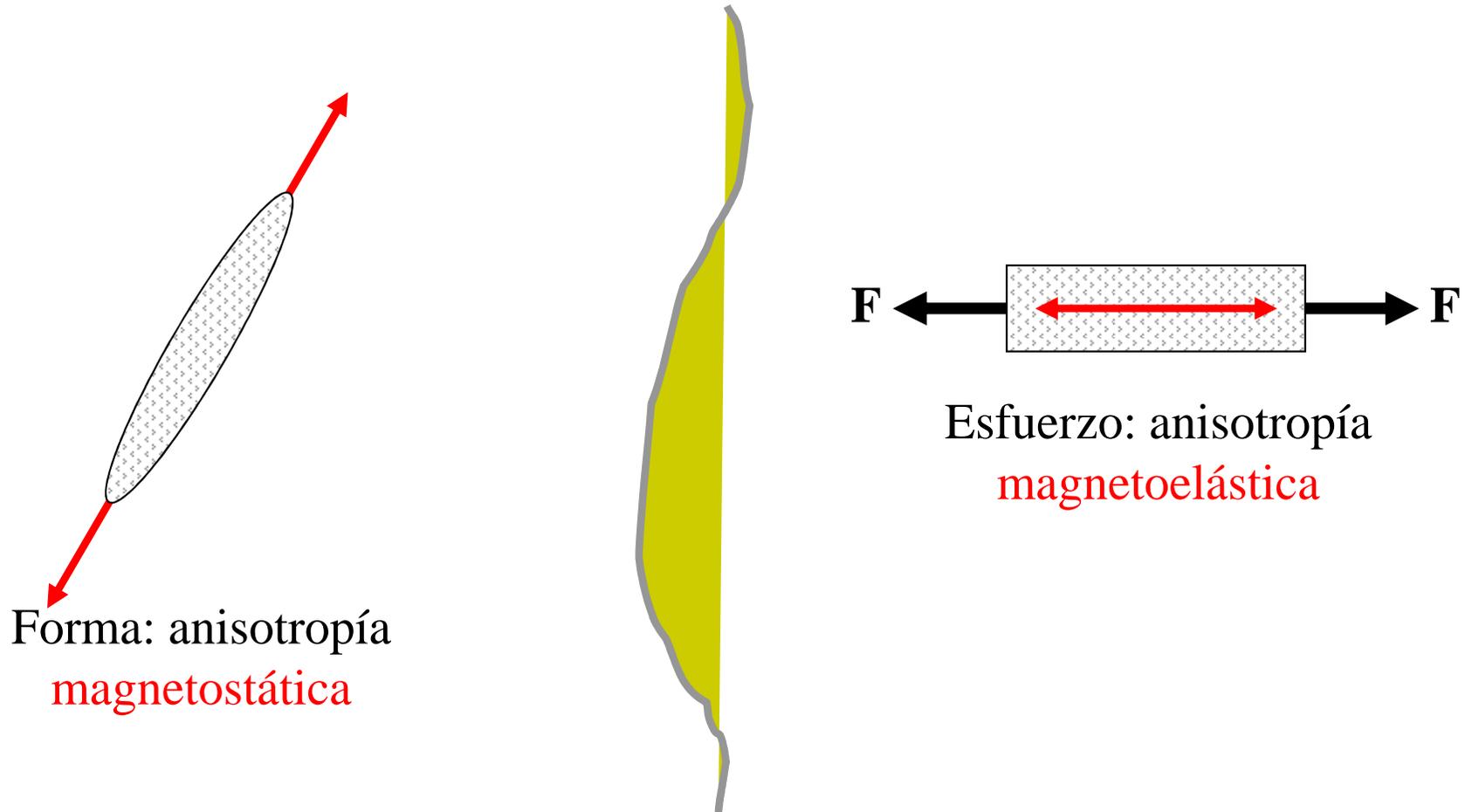
Energía de anisotropía Magnetocristalina

situación cúbica; ejemplo: Fe_3O_4



Interacciones Magnéticas

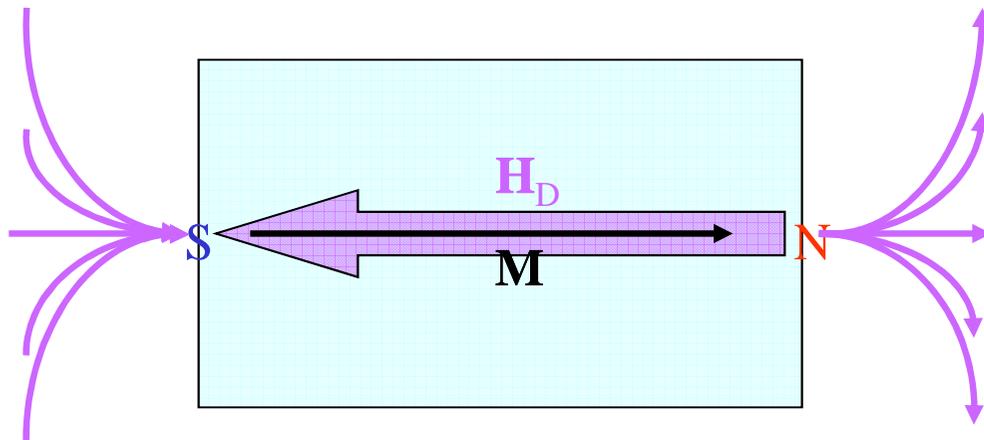
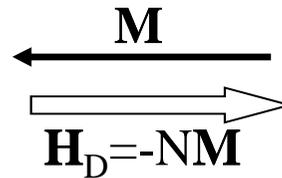
Anisotropía – otras fuentes



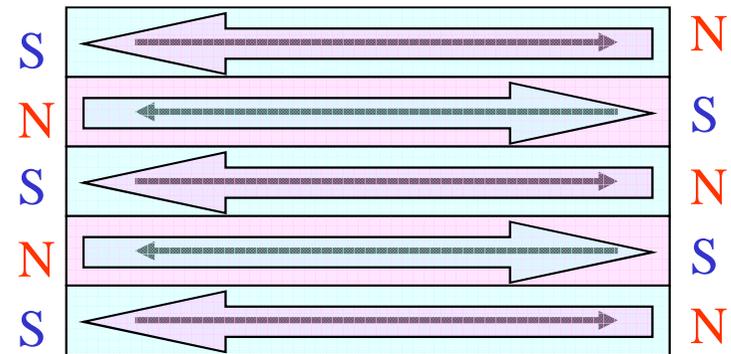
energía magnetostática

$$E_M = -\frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV = \alpha(N_i) V \mu_0 M_S^2$$

Campo demagnetizante

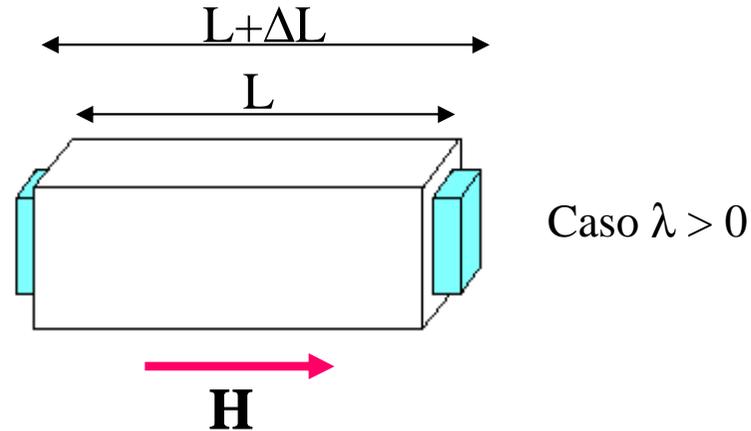


mono dominio

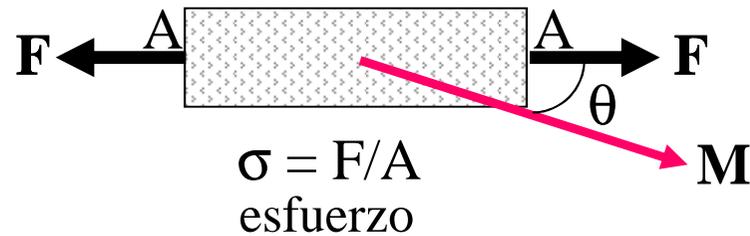


Multidominio

anisotropía magnetoelástica



$$\lambda_s = \Delta L / L \text{ (magnetostricción)}$$



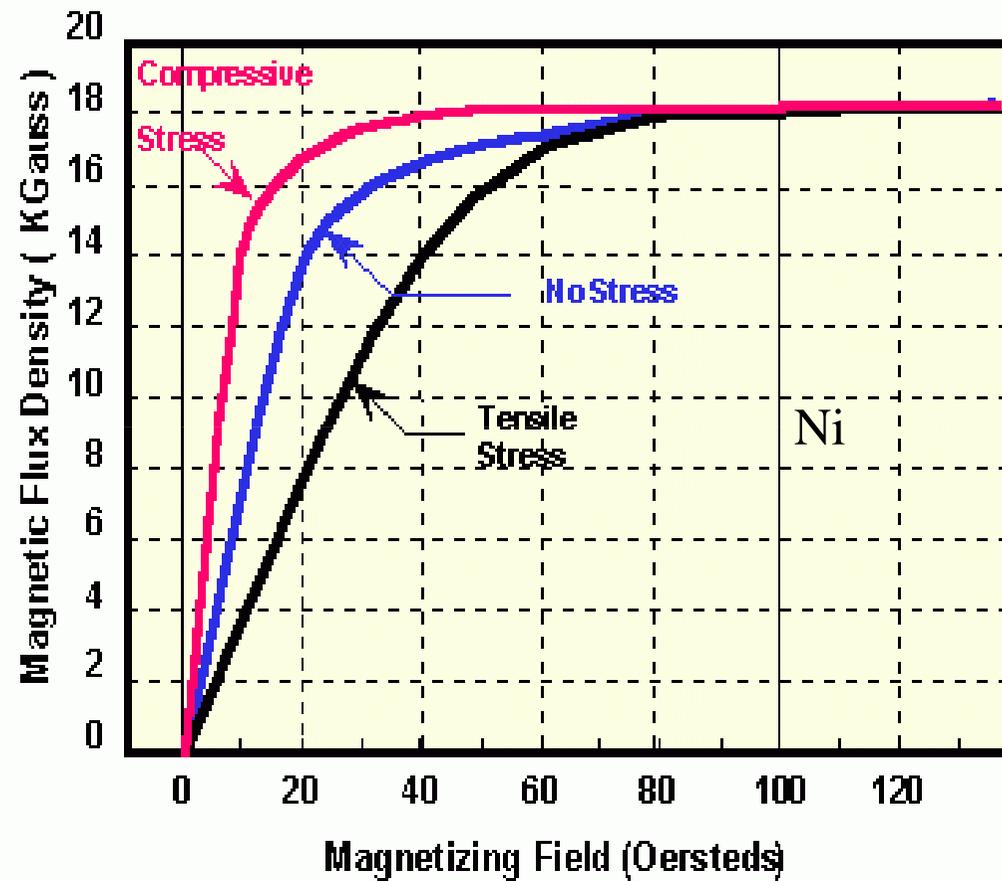
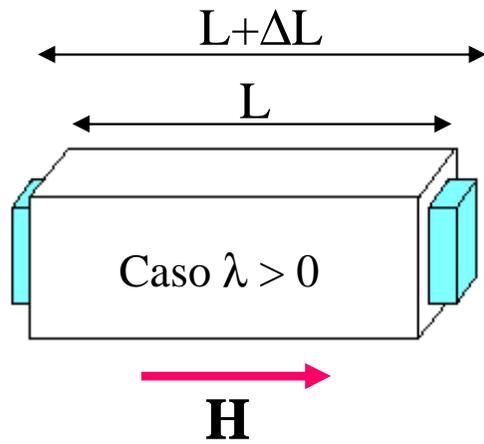
$$e_\sigma = K_\sigma V \sin^2 \theta$$

densidad de energía magnetoelástica

$$K_\sigma = (3/2) \lambda \sigma$$

Constante de anisotropía magnetoelástica

anisotropía magnetoelástica



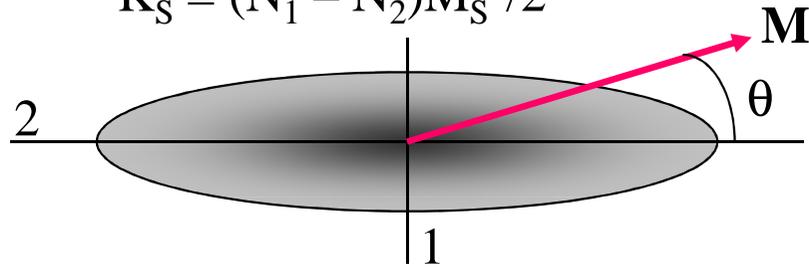
$$e_{\sigma} = (3/2) \lambda \sigma \sin^2 \theta$$

densidad de energía magnetoelástica

anisotropía efectiva

Anisotropía de **forma**

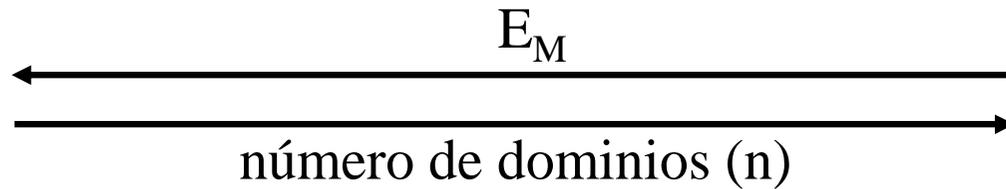
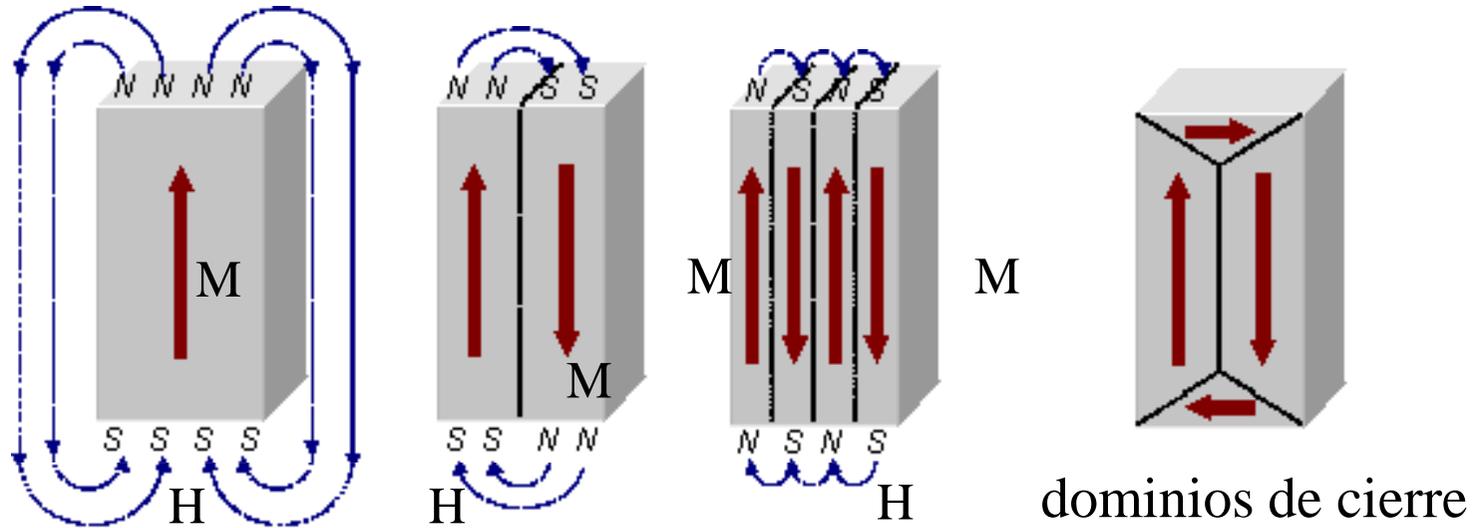
$$K_S = (N_1 - N_2)M_S^2/2$$



$$E_S = K_S V \sin^2 \theta$$

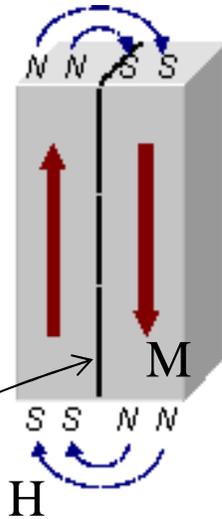
$$K_{\text{eff}} = K_C + K_S + K_\sigma + \dots$$

energías magnetostática + pared de dominio

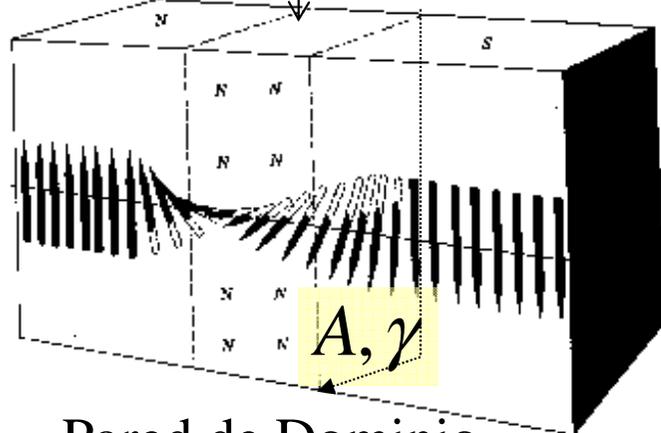


$$E_M \approx \frac{\alpha V \mu_0 M_s^2}{n} \quad \alpha < 1$$

energías magnetostática + pared de dominio

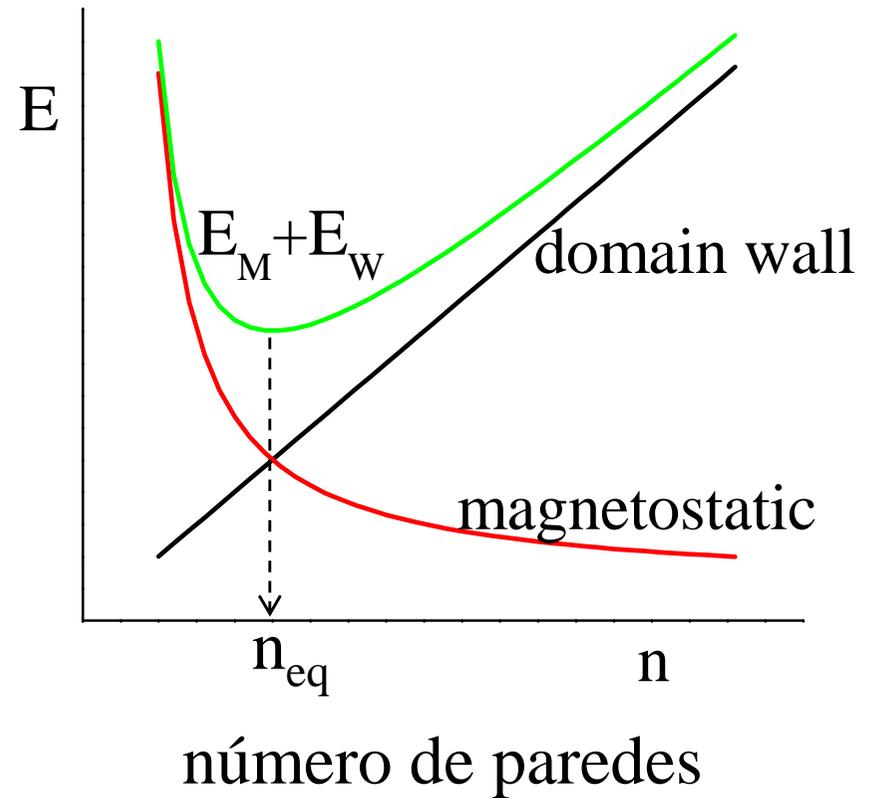


$$E_M \approx \frac{\alpha V \mu_0 M_S^2}{n}$$



$$E_W \approx n A \gamma$$

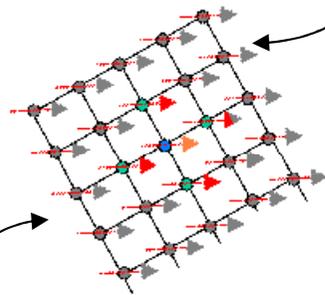
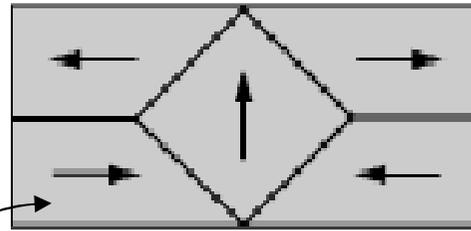
Pared de Dominio
(Bloch)



dominios magnéticos en un ferromagneto; pequeñas partículas

bulk Cristal $>10^{15}$ átomos

$>10 \mu\text{m}$



Alta relación
superficie/volumen

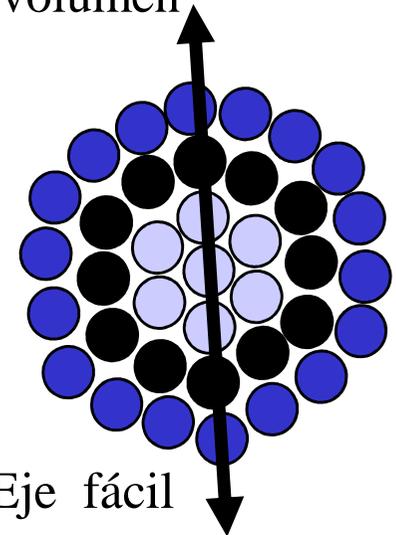
partícula submicrométrica:
($< 10^{12}$ átomos)

dominio:

1-10 μm (10^{12}
a 10^{15} átomos)



monodominio



Momento magnético

Al momento angular atómico s le corresponde un momento magnético \mathbf{m} o m :

$$\vec{\mu} = -g \vec{s} \mu_B$$

Ferro, ferri, antiferromagnetos

Existe una interacción de corto alcance, de origen cuántico, llamada interacción de intercambio, que induce el ordenamiento paralelo de spines y momentos magnéticos.

$$E_{ex}^{ij} = -2J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

En presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} cada momento interactúa con los vecinos vía intercambio y con el campo externo vía la interacción Zeeman.

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -\vec{\mu}_i \cdot (\mu_0 \vec{H}) - 2 \sum_j J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

paramagneto

No hay interacción entre los momentos magnéticos. En presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} cada momento sólo experimenta la interacción Zeeman.

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -\mu_0 \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$$

$\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$ (unidades SI): permeabilidad del vacío

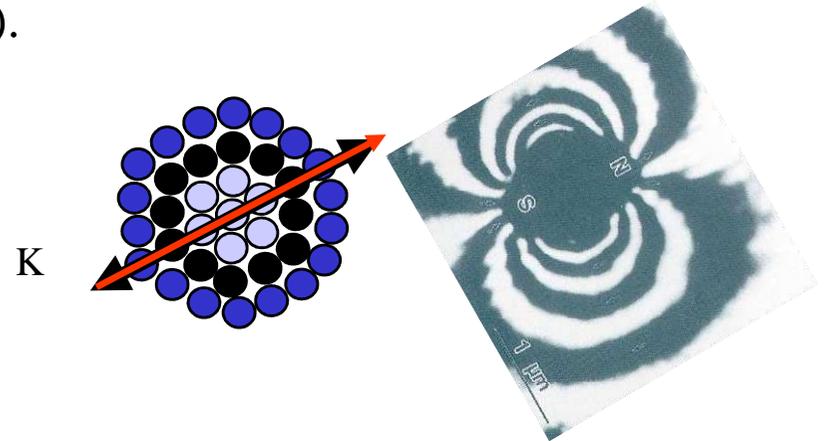
superparamagneto

Partículas magnéticas monodominio que no interactúan entre sí. La partícula tiene un momento total igual a la suma vectorial de sus momentos atómicos (supermomento). Poseen anisotropía (eje fácil).

$$\vec{\mu}_p = \sum_i \vec{\mu}_i^{at}$$

$$\vec{\mu}_p = N \vec{\mu}_i^{at}$$

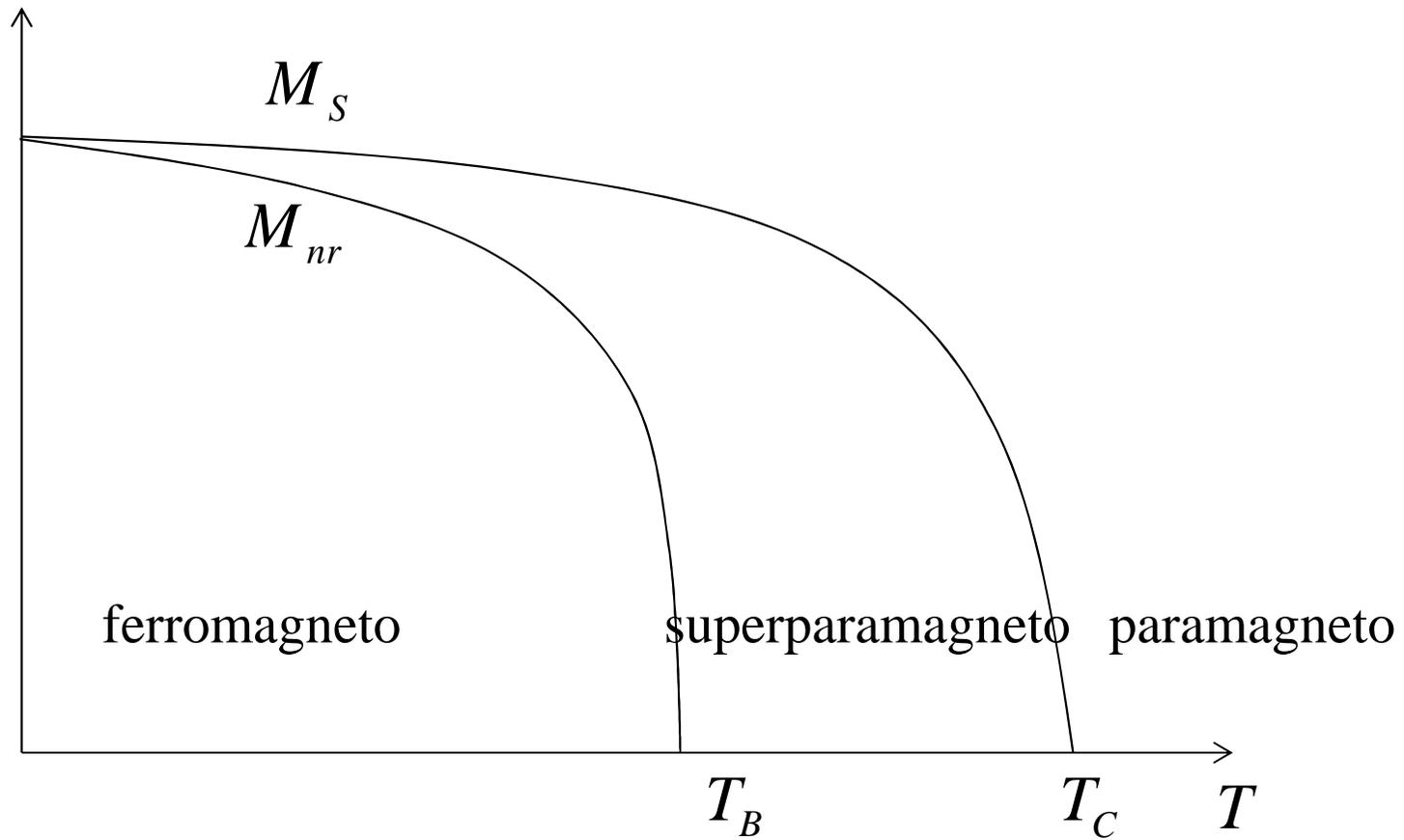
En el caso más simple:



A temperaturas altas, en presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} sólo se observa la interacción Zeeman de la partícula con el campo.

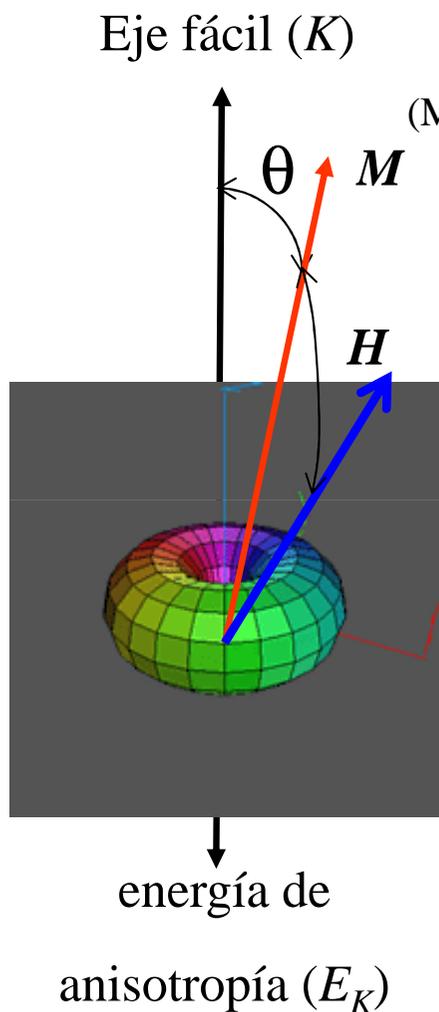
$$E_p = -\vec{\mu}_p \cdot (\mu_0 \vec{H})$$

Efecto de la anisotropía y la temperatura en partículas pequeñas

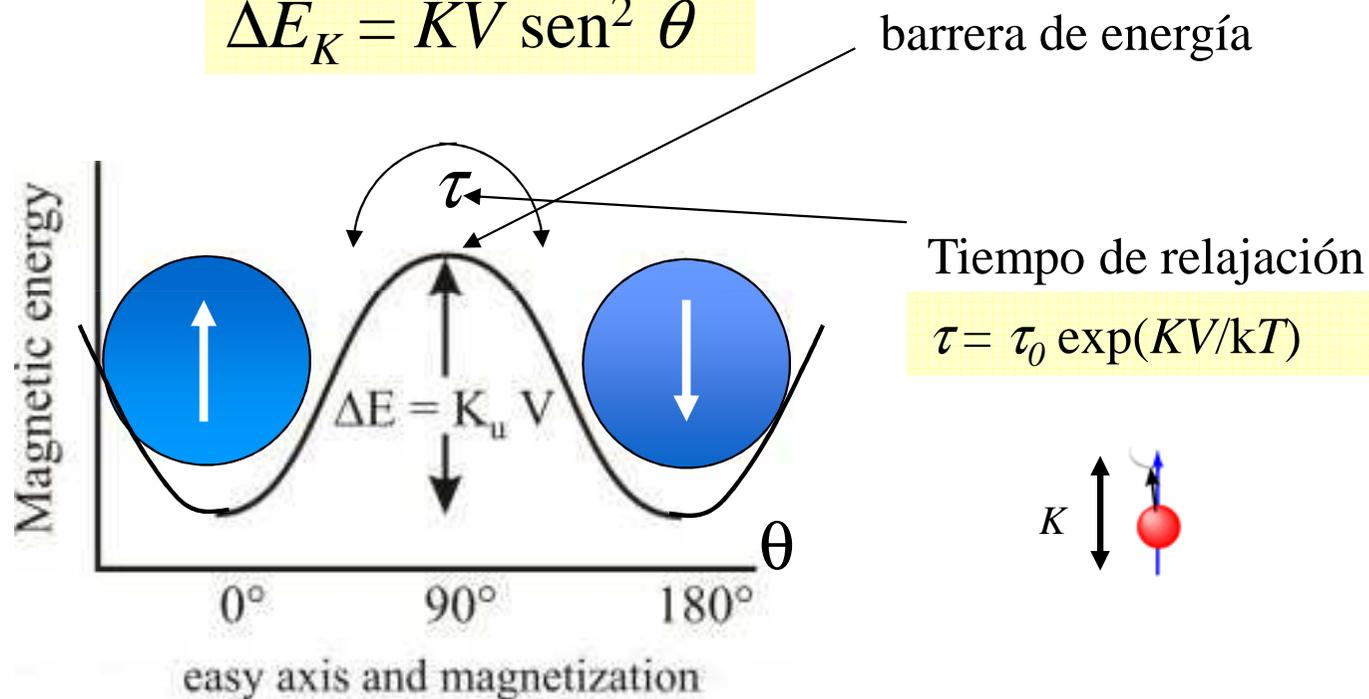


Propiedades magnéticas de partículas pequeñas, monodominio,

Efecto de la temperatura: régimen superparamagnético



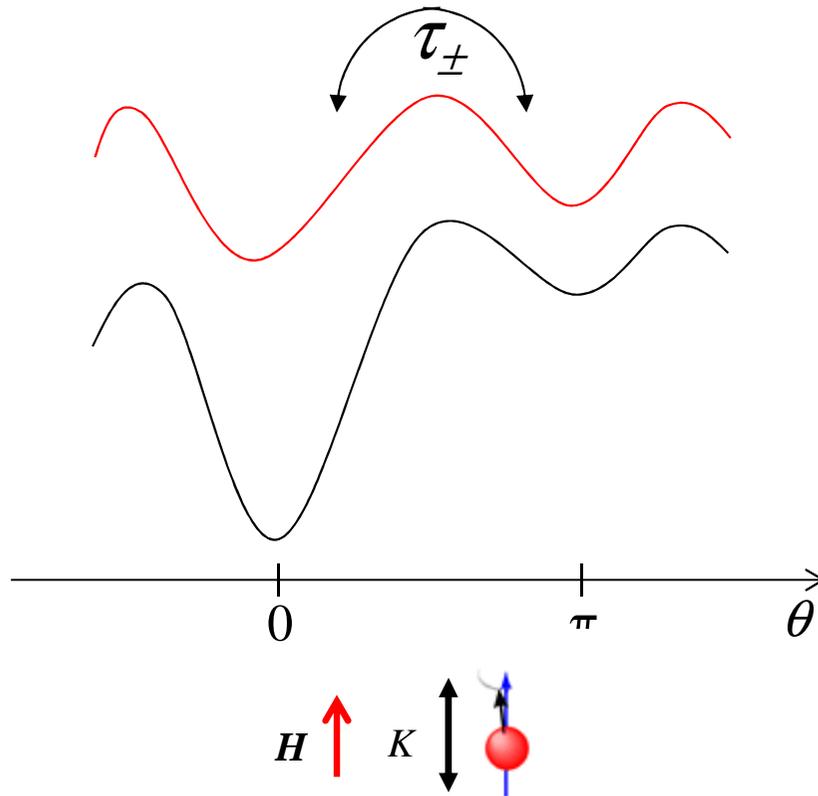
$$\Delta E_K = KV \text{ sen}^2 \theta$$



Propiedades magnéticas de partículas pequeñas, monodominio,

Efecto de la temperatura: régimen superparamagnético

$$\Delta E_K = KV \text{sen}^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta$$



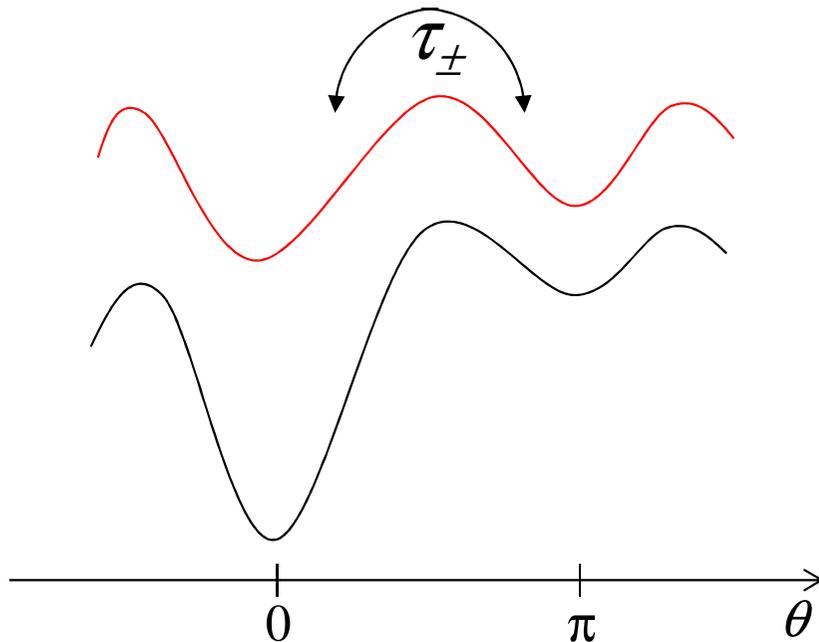
Tiempo de relajación

$$\tau_{\pm} = \tau_0 \exp(KV(1 \pm H/H_K)^2/kT)$$

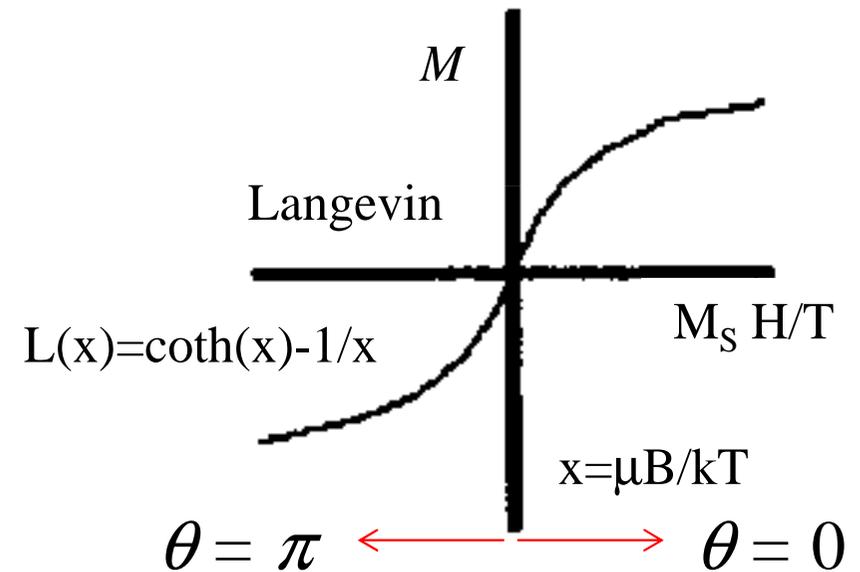
Propiedades magnéticas de partículas **pequeñas, monodominio,**

Efecto de la temperatura: **régimen superparamagnético**

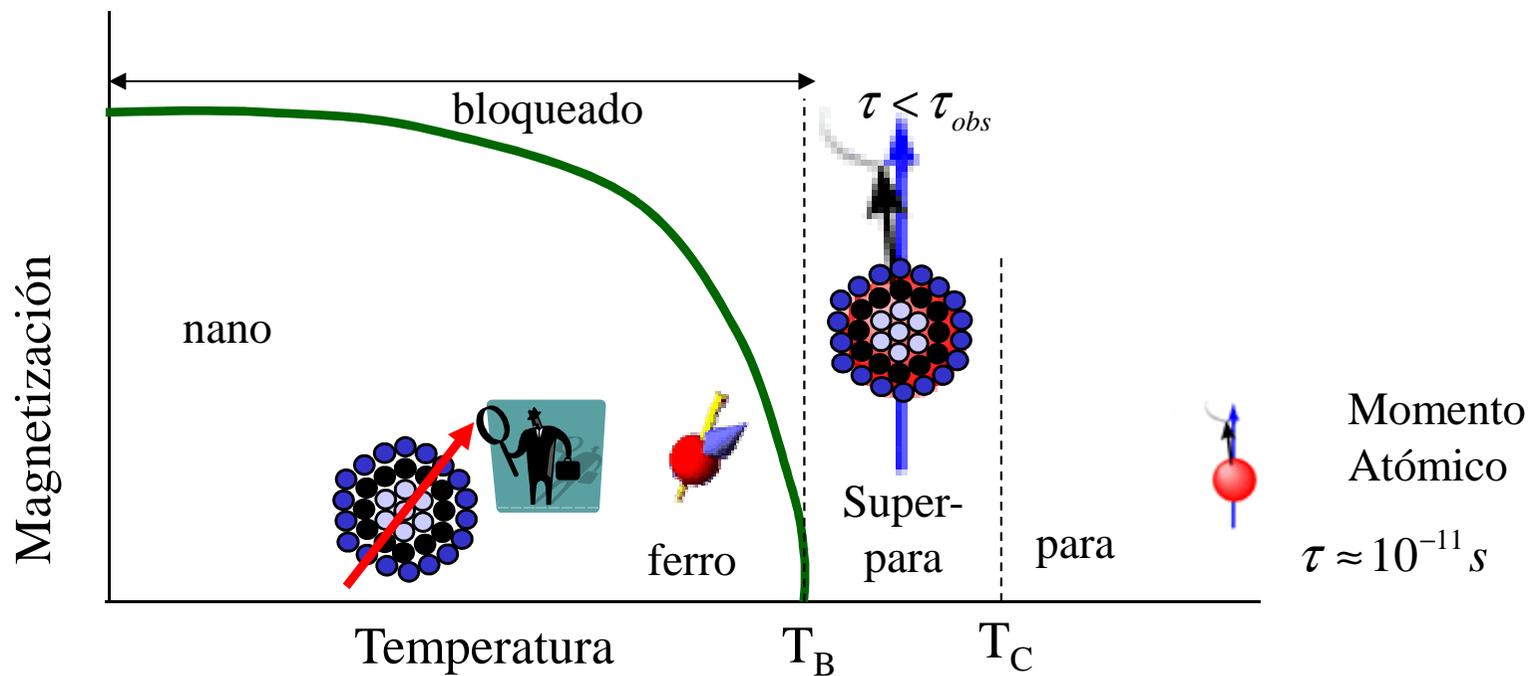
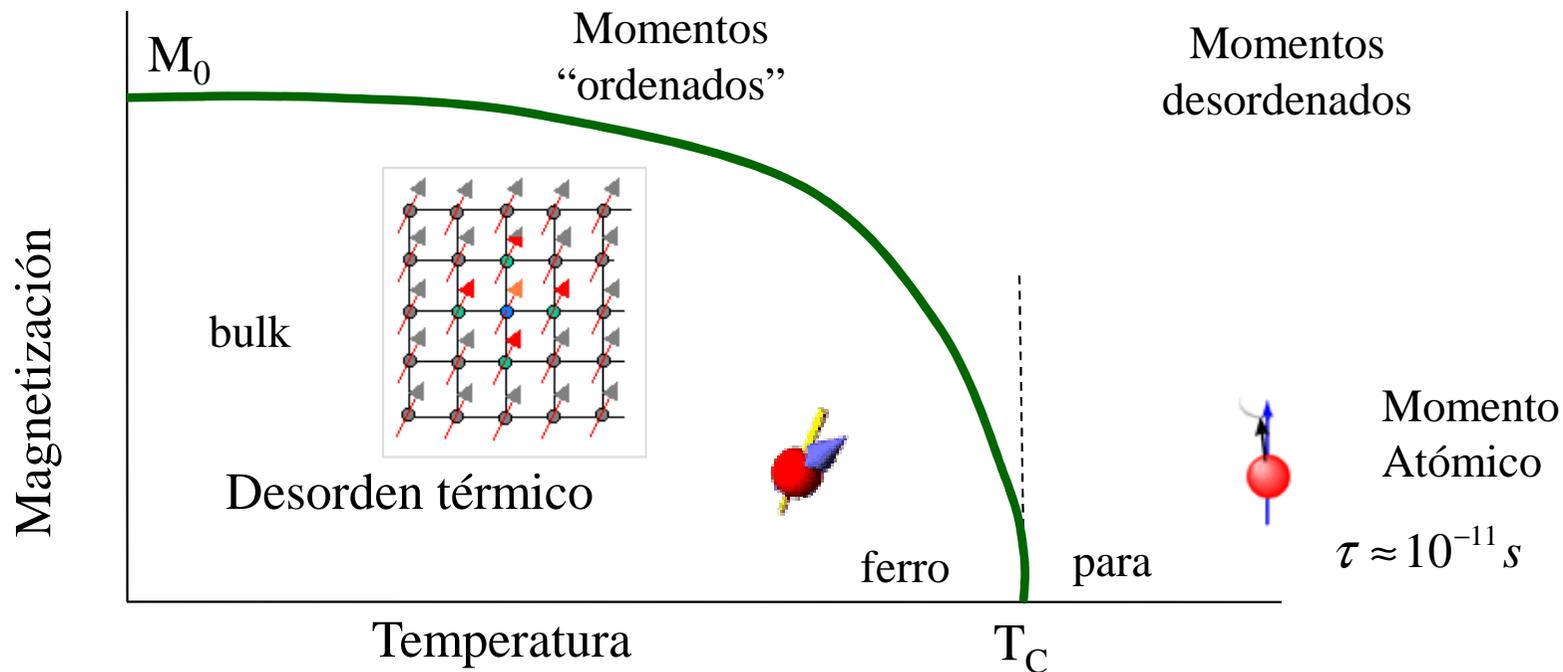
$$\Delta E_K = KV \text{sen}^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta$$



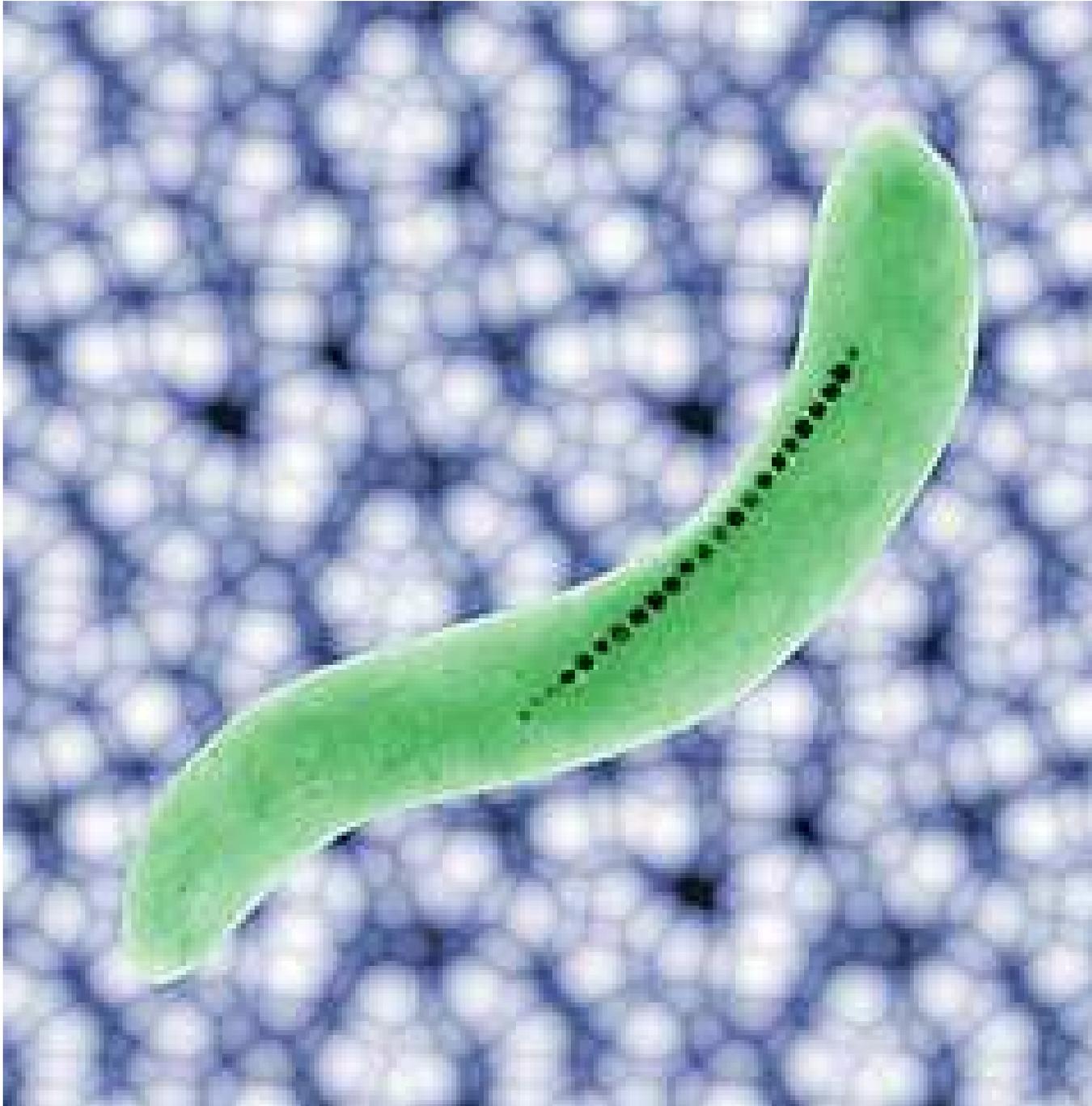
Teniendo en cuenta efectos térmicos



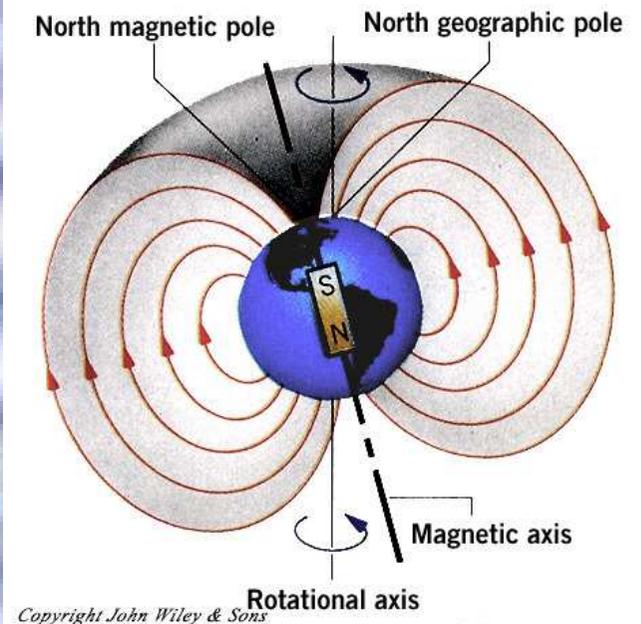
Propiedades magnéticas de partículas **pequeñas, monodominio,**



Propiedades magnéticas de partículas **pequeñas, monodominio,**



Magnetic or
“magnetotactic”
bacteria





*Finale... e
recomendazione...*



Los superimanes no son para las heladeras...





Fin módulo 1

Fin módulo