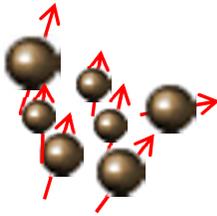
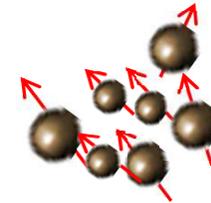


# Nanomateriales Magnéticos

## Fundamentos y Aplicaciones

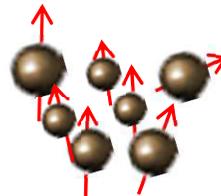


Francisco H Sánchez  
2016



Departamento de Física – UNLP

IFLP - CONICET



<http://www.fisica.unlp.edu.ar/Members/sanchez/curso-de-posgrado-nanomateriales-magneticos.-aplicaciones-2016>

# Presentación

Francisco H. Sánchez

Prof. UNLP

Investigador CONICET

Director G3M

## Proyectos

*Materiales magnéticos nanocompuestos*

*Propiedades Básicas*

*Aplicaciones a la Biomedicina:*

*Hipertermia Magnética*

*Magnetofección*

*Transporte y distribución de fármacos*



## Bibliografía

***Introduction to Magnetic Materials* B.D. Cullity, C.D. Graham, (New Jersey, IEEE Press, Wiley, 2009).**

**Nanomedicine: design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems  
Vijay K. Varadan, Linfeng Chen, Jining Xie, 2008 John Wiley & Sons, Ltd**

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

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

Artículos seleccionados

## Introducción

Materiales

Nanopartículas magnéticas

Origen del momento magnético y materiales

Cantidades magnéticas de interés práctico

Relaciones entre  $B$ ,  $M$  y  $H$ , permeabilidad y susceptibilidad

Curvas isotérmicas de  $M$  vs.  $H$

Materiales multi y monodominio

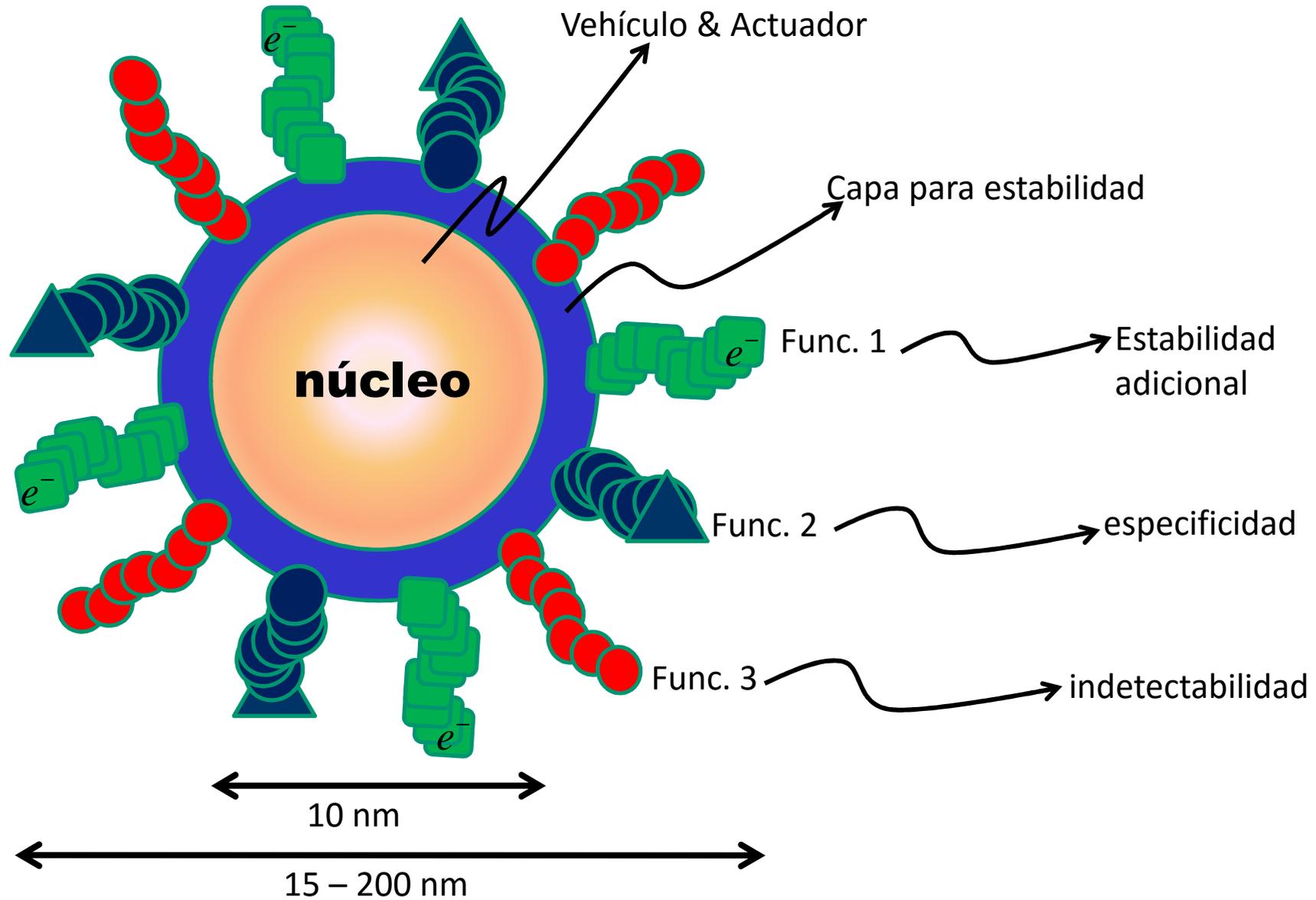
Interacciones Magnéticas

Pequeñas partículas

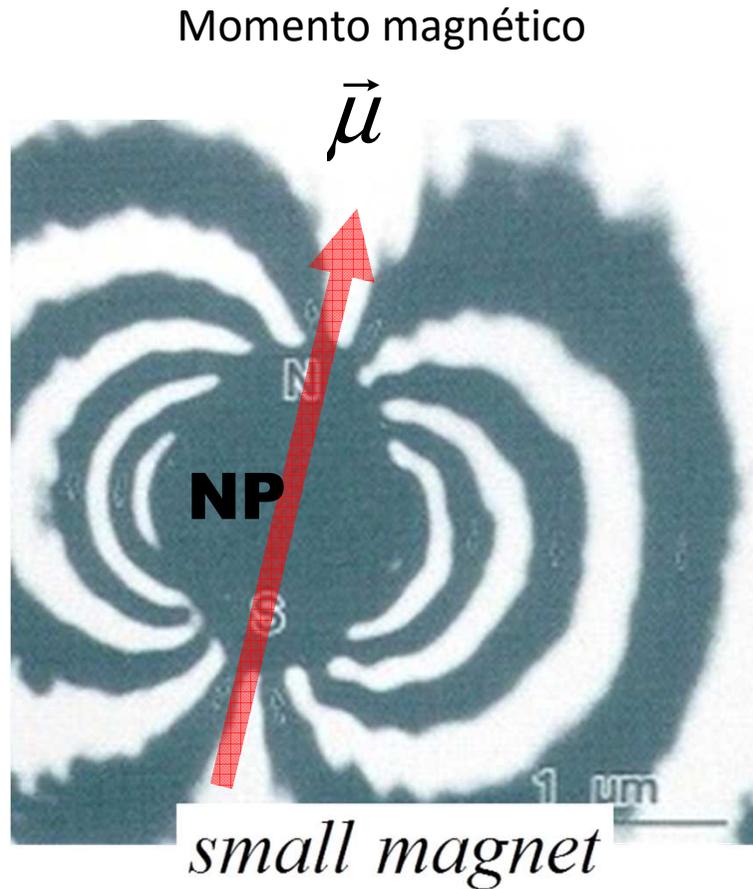
superparamagnetos

# Nanopartícula

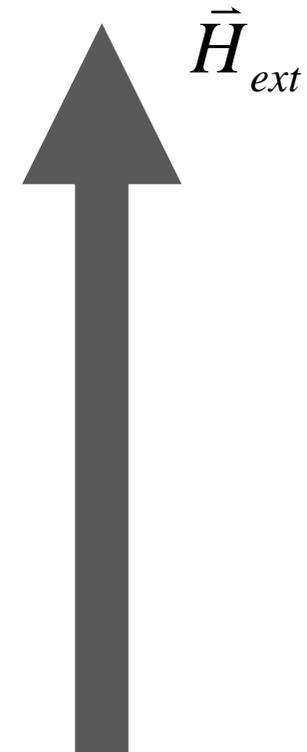
La NP puede manipularse con campos magnéticos estáticos y alternos



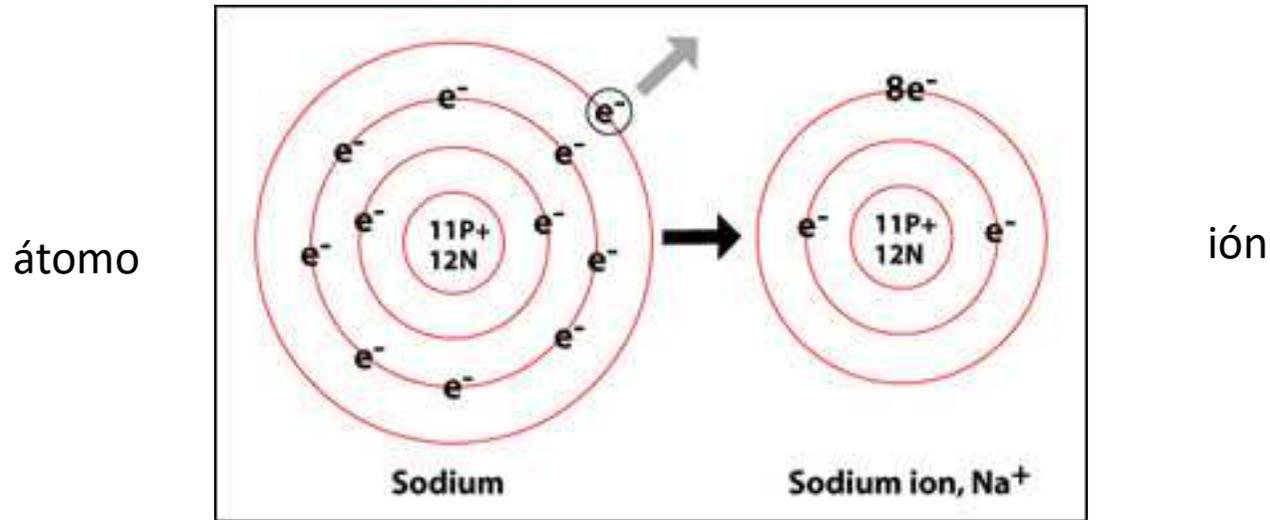
# Manipulación: interacción entre momento de NP y campo aplicado



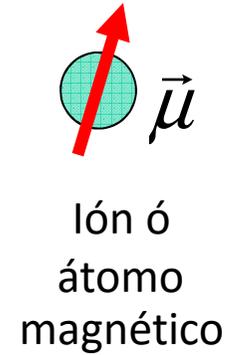
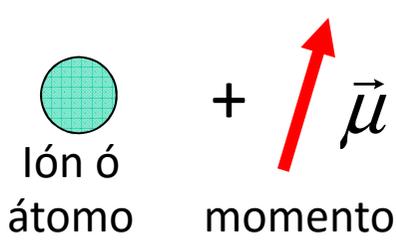
Campo externo aplicado



# Origen del momento magnético



Momento magnético atómico permanente  $\vec{\mu}$

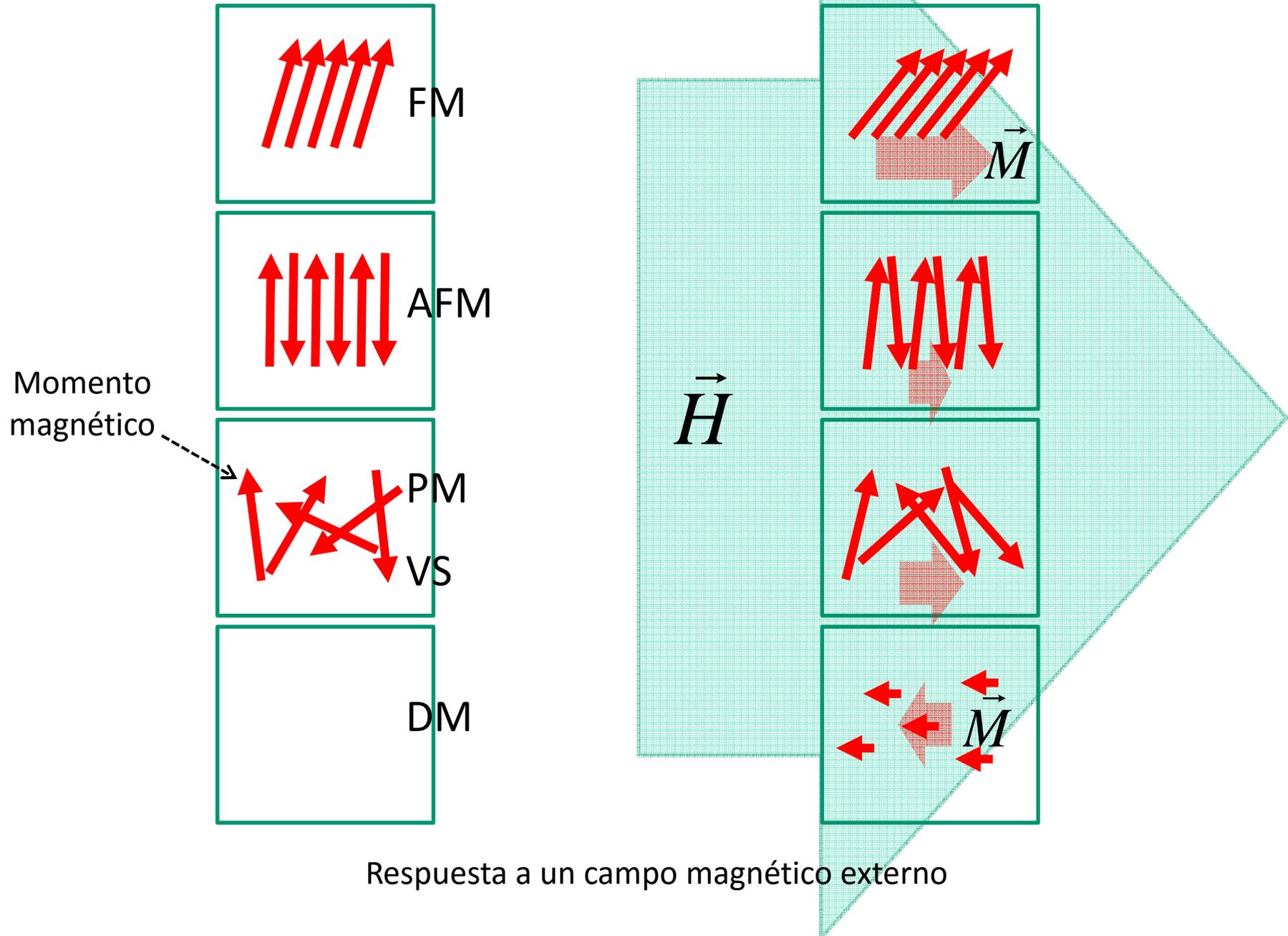


$$\vec{\mu} \propto \vec{J}$$

Momento angular atómico

El momento magnético depende del estado electrónico del átomo

# Materiales magnéticos

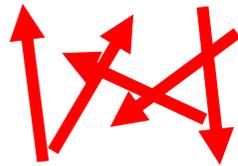


Respuesta a un campo magnético externo

# Materiales magnéticos

Desorden  $\forall T$

No hay interacción entre momentos



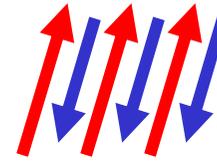
para

Orden para  $T < T_c$

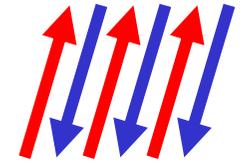
Interacciones entre momentos



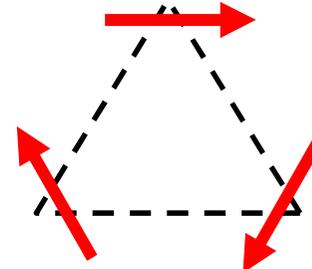
ferro



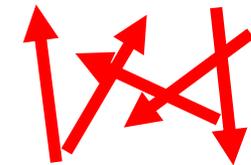
ferri



antiferro



Antiferro frustrado



Vidrio de espín

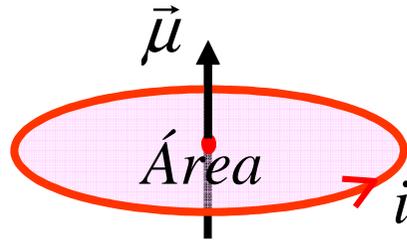
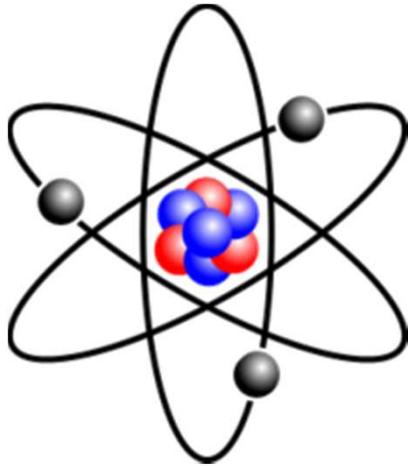
# The periodic table of the elements

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8A		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

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

## Cantidades Físicas

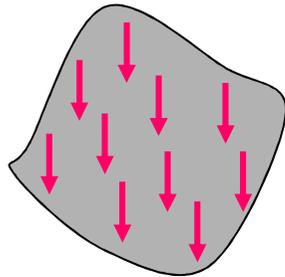
Momento Magnético  $\vec{\mu}$



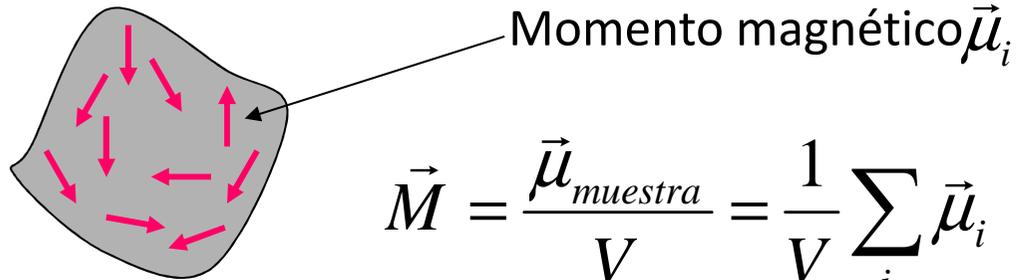
$$\mu = \text{Área} \times i \quad [\mu] = \text{Am}^2$$

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

Magnetización  $\vec{M}$



Volumen V



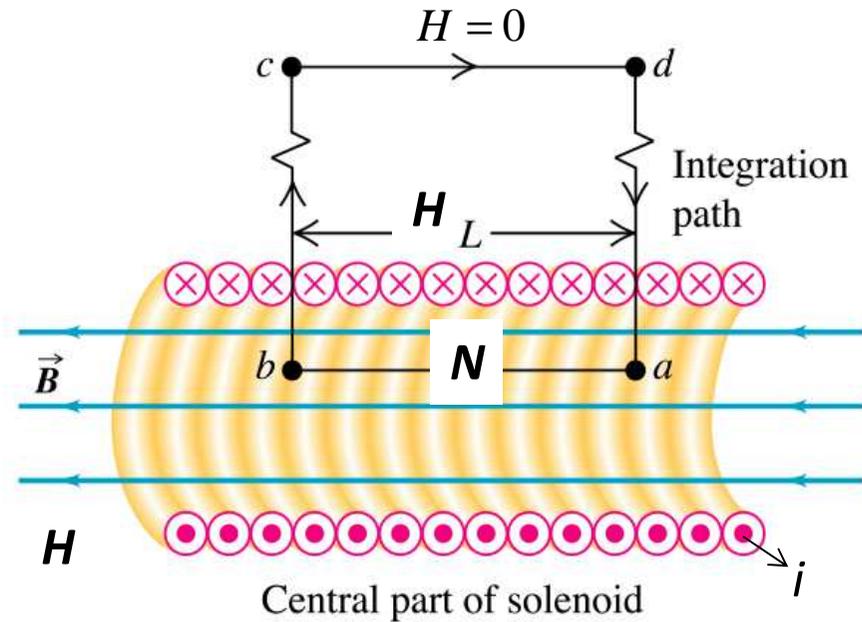
Volumen V

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}_{\text{muestra}}}{V} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

$$[M] = \text{A/m}$$

# Campo Magnético $\vec{H}$

Solenoid largo

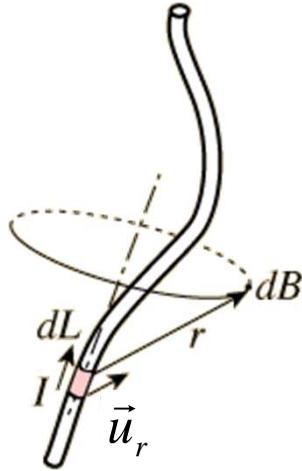


Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

Ley de ampere

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

## Campo de inducción $\mathbf{B}$



## Ley de Biot Savart ( $SI$ )

$$d\vec{H} = \frac{Id\vec{L} \times \vec{u}_r}{4\pi r^2}$$

En el vacío  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

$\mu_0$  : permeabilidad del vacío

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0 Id\vec{L} \times \vec{u}_r}{4\pi r^2}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J} / \text{A}^2 \text{m}$$

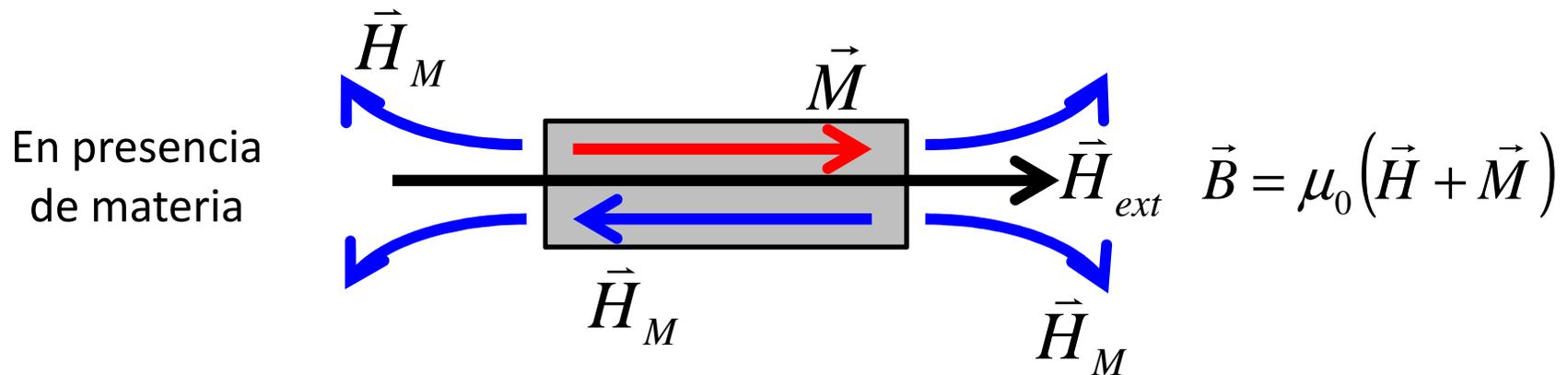
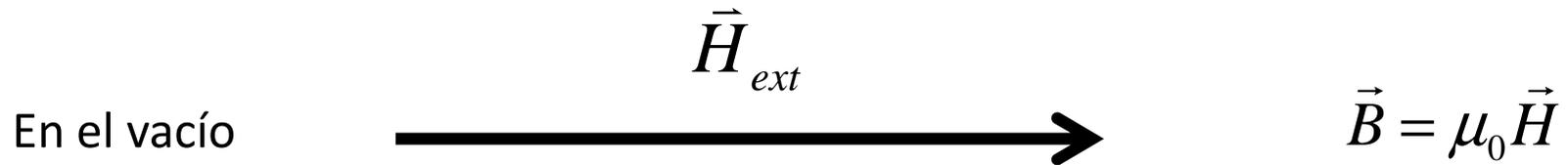
$$[B] = \text{J} / \text{Am}^2 = \text{Tesla}$$

## Relación general entre $\mathbf{B}$ , $\mathbf{M}$ y $\mathbf{H}$

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

## Relación entre $\mathbf{B}$ , $\mathbf{H}$ , $\mathbf{M}$

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



## Cantidades y Unidades

<i>SI</i>	<i>cgs</i>	
$[\mu] = Am^2$	$[\mu] = emu$	$\vec{B} = 4\pi\vec{M} + \vec{H}$
$[M] = A/m$	$[M] = emu/cm^3$	
$[H] = A/m$	$[H] = Oe$	
$[B] = Tesla$	$[B] = Gauss$	

*SI*

$$[MB] = [HB] = \text{Joule} / m^3 = A\text{Tesla} / m \quad \Rightarrow \quad \boxed{\text{Tesla} = \text{Joule} / Am^2}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} J / A^2 m$$

## Cantidades y Unidades

<i>SI</i>	<i>cgs</i>
$\vec{\sigma} = \sum_i \vec{\mu}_i / m$	$\vec{\sigma} = \sum_i \vec{\mu}_i / m$
$[\sigma] = Am^2 / kg$	$[\sigma] = emu / g$

Momento específico o magnetización másica

$m$  = masa de la muestra

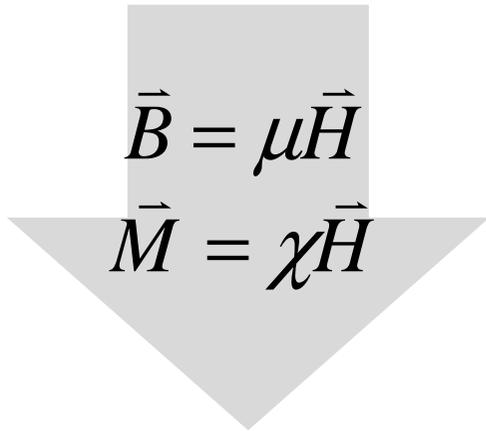
## Relaciones entre **B**, **H**, **M**

### Permeabilidad y Susceptibilidad

<i>SI</i>	<i>cgs</i>
$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$	$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$
$\vec{B} = \mu\vec{H}$ $\vec{M} = \chi\vec{H}$	$\vec{B} = \mu\vec{H}$ $\vec{M} = \chi\vec{H}$
aproximadas	
$[\mu] = mTesla / A$ $\chi$ <i>adimensional</i>	$[\mu]$ <i>adimensional</i> $\chi$ <i>adimensional</i>

Ojo!! Mismo símbolo para permeabilidad y momento magnético

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


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

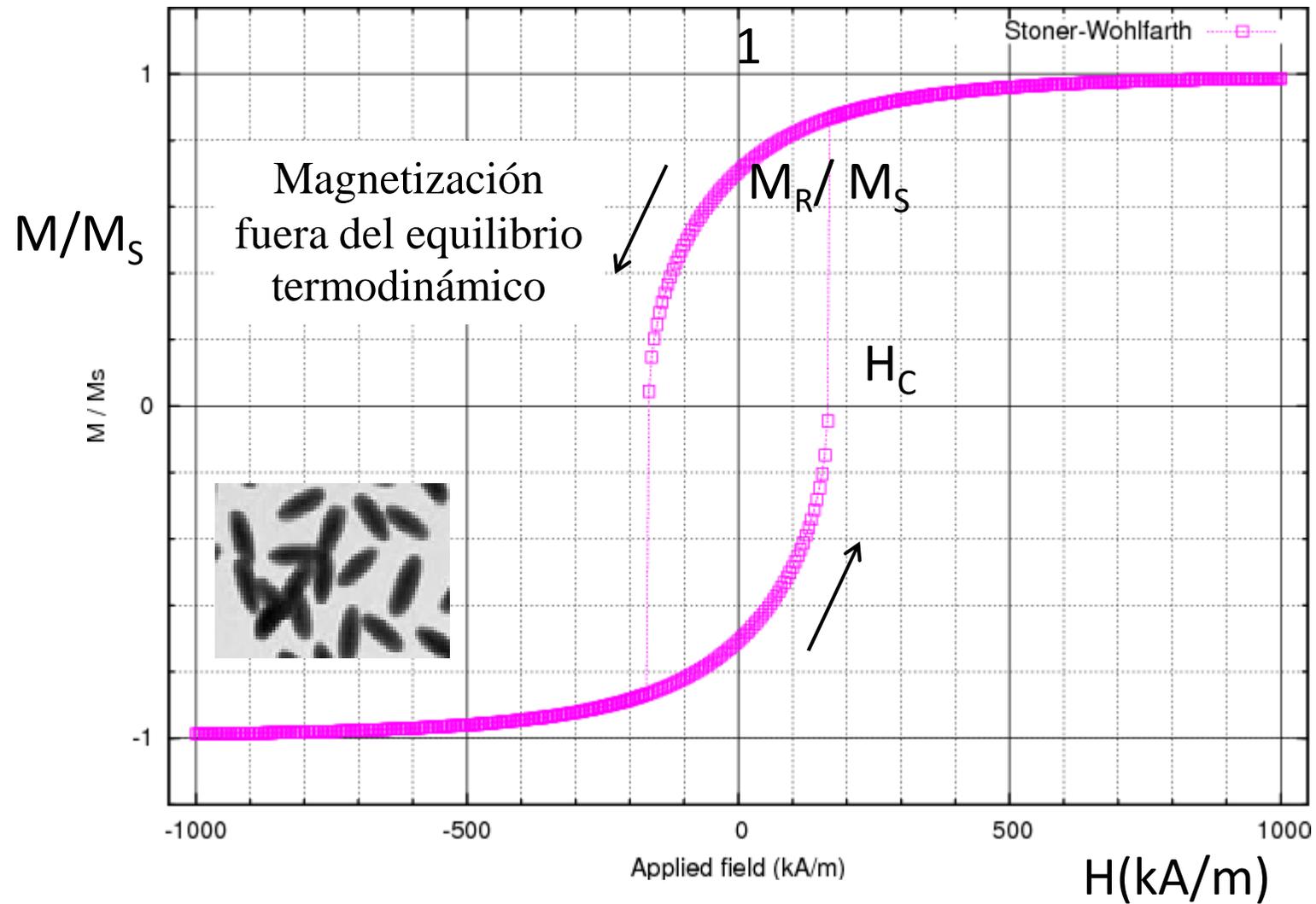
Permeabilidad y Susceptibilidad  
(Conceptos útiles para caracterizar la  
respuesta casi lineal a campos bajos)

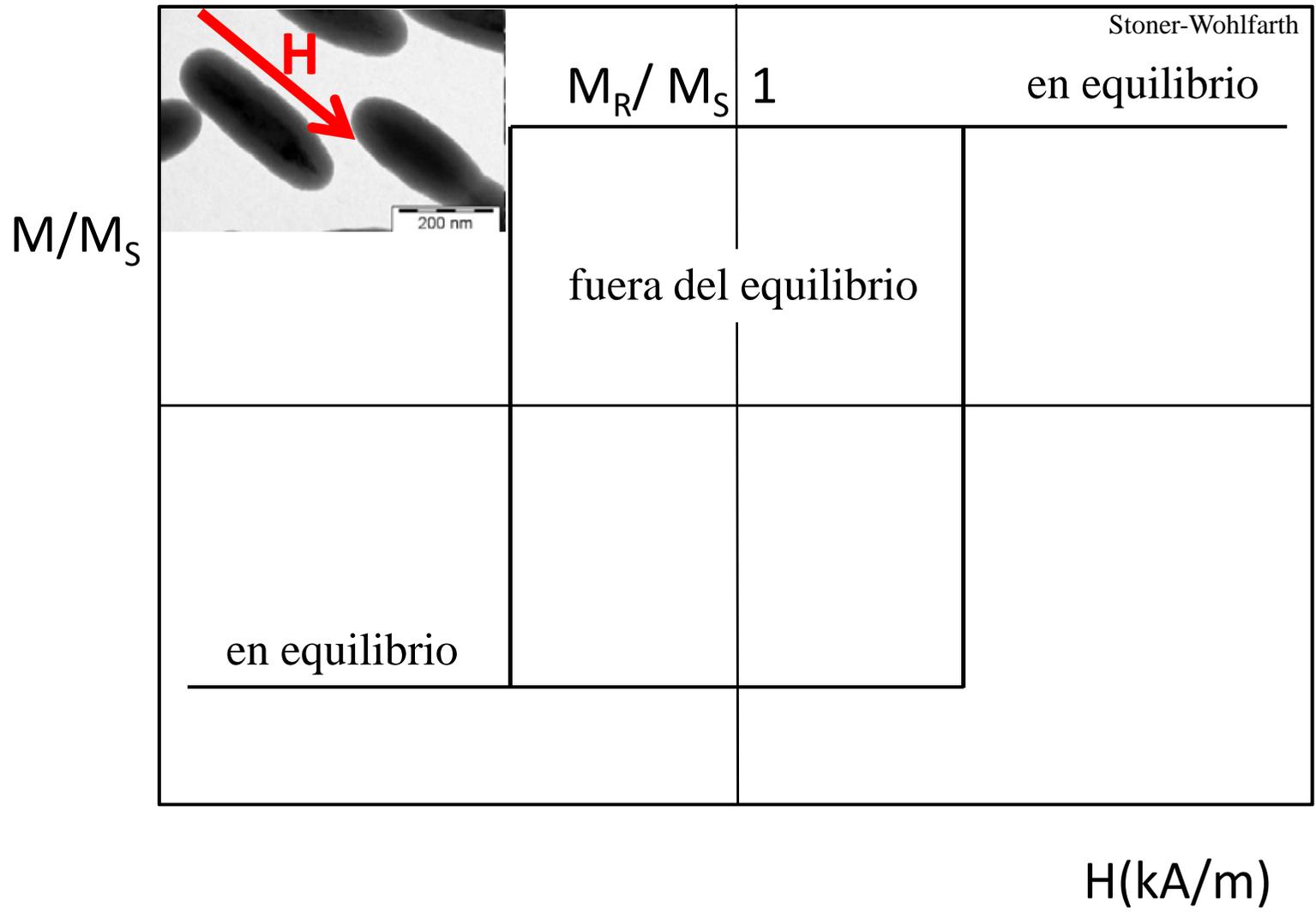
$$\mu = \mu_0 (1 + \chi)$$

$$\mu_R = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi$$

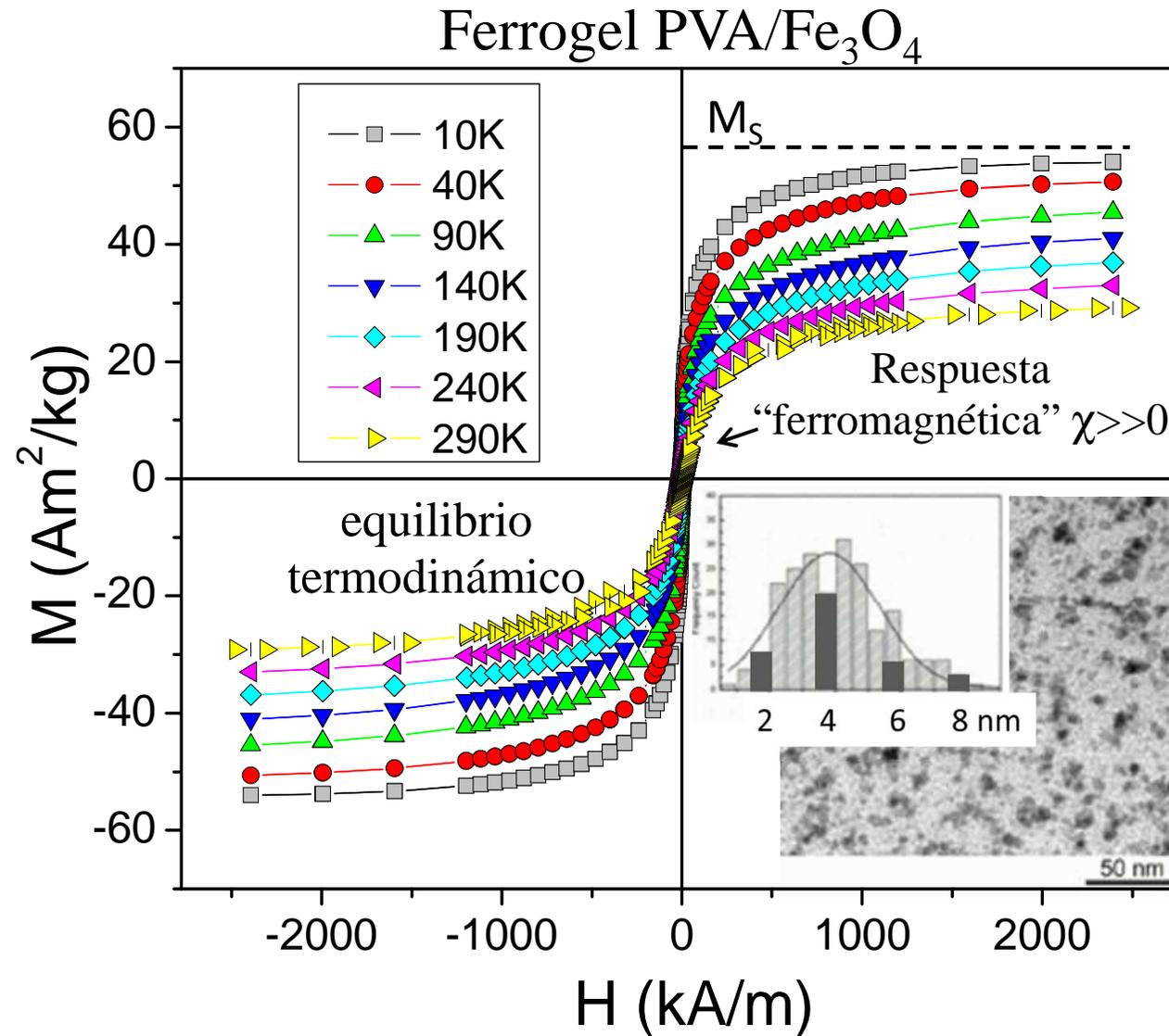
permeabilidad  
relativa al  
vacío

# Magnetización isotérmica en función del campo aplicado

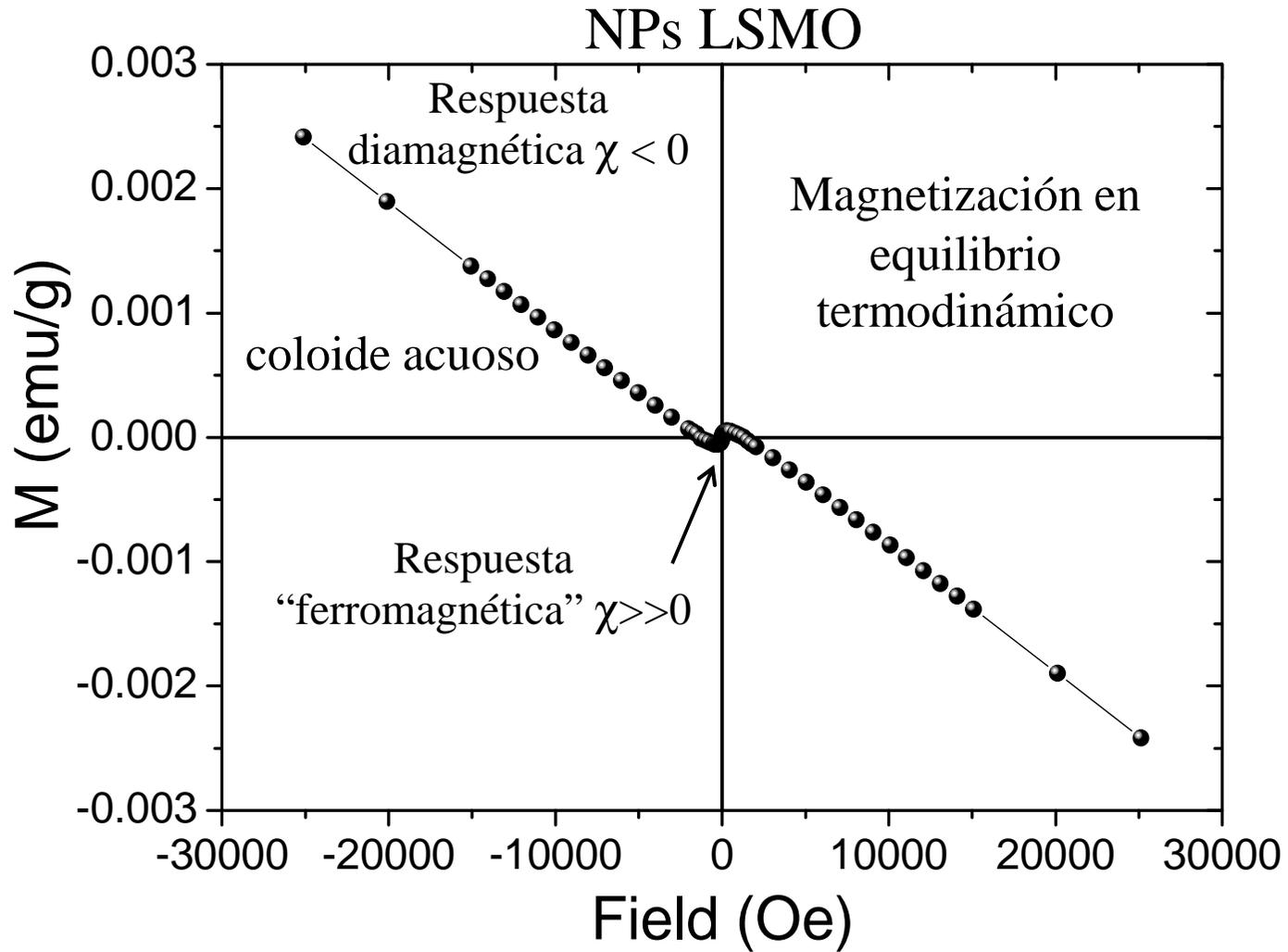




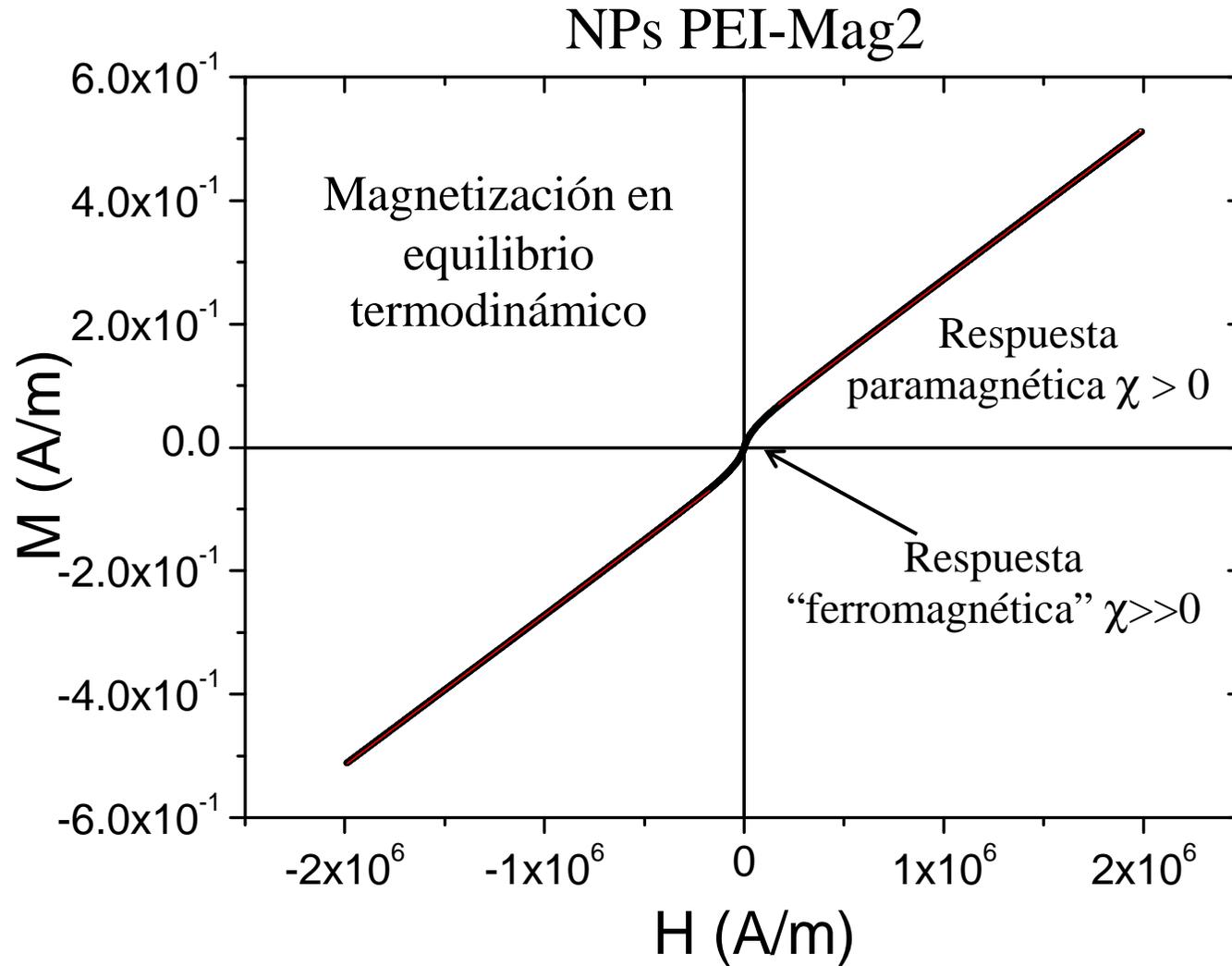
# Magnetización isotérmica en función del campo aplicado



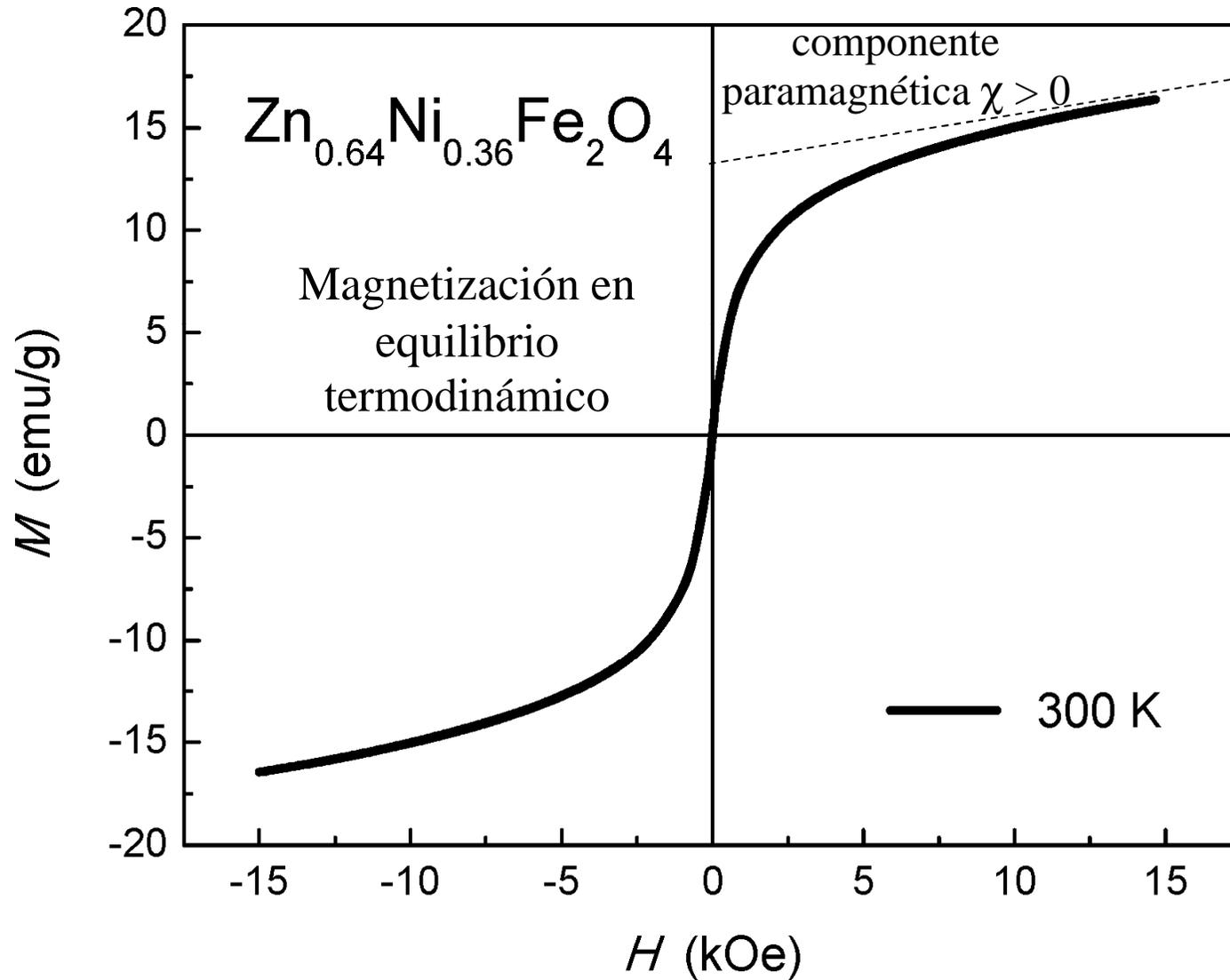
# Magnetización isotérmica en función del campo aplicado



# Magnetización isotérmica en función del campo aplicado



# Magnetización isotérmica en función del campo aplicado

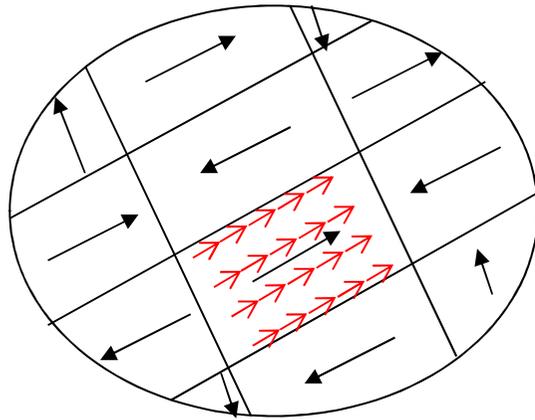


## Tipos de materiales magnéticos

Diamagnetos	$\chi < 0$	$\chi \in [-10^{-6}, -10^{-5}]$
Para, antiferromagnetos	$\chi > 0$	$\chi \in [10^{-5}, 10^{-4}]$
Ferromagnetos	$\chi \gg 0$	$\chi \in [10, 10^5]$

## Ejemplos de materiales ferromagnéticos

Dominio: región donde todos los momentos están alineados

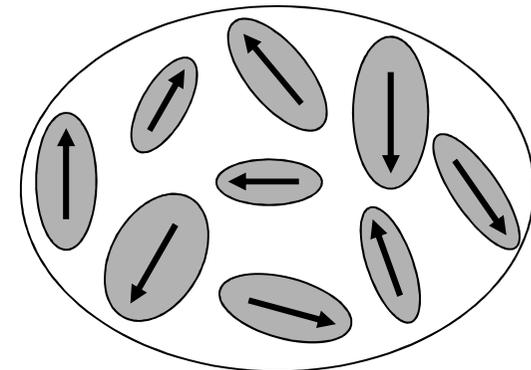


Monocristal "grande"  
multidominio



Partícula  
monodominio

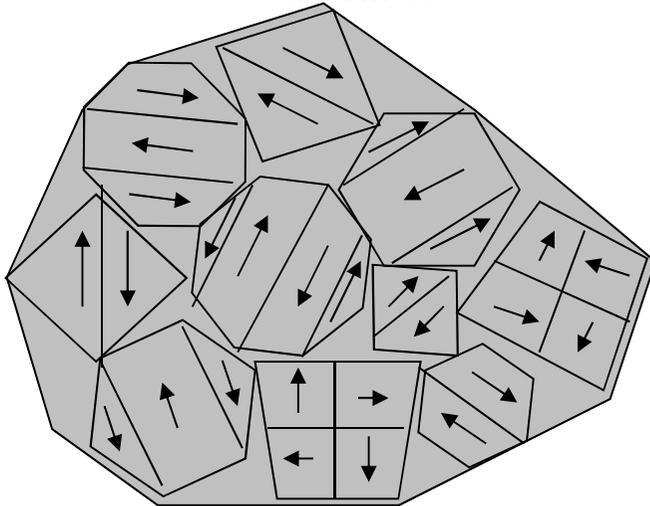
Conjunto de  
partículas  
cristalinas  
monodominio



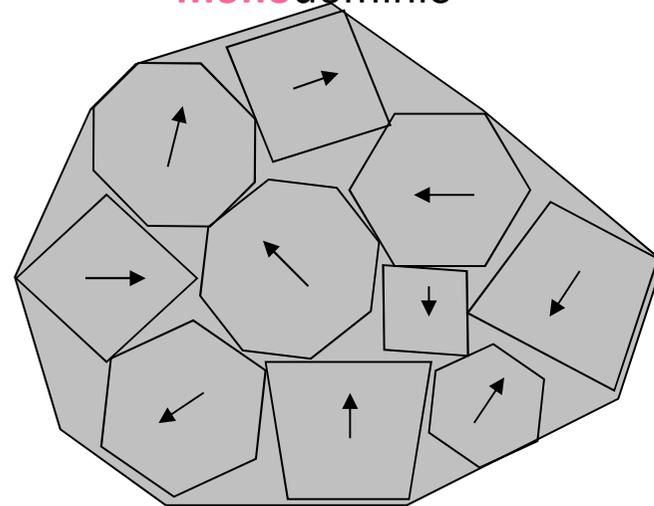
## Ejemplos de materiales ferromagnéticos

Dominio: región donde todos los momentos están alineados

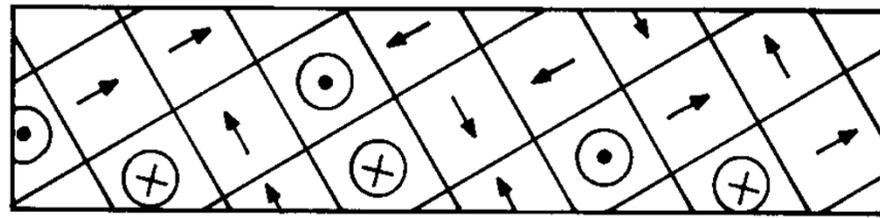
Policristal.  
Conjunto de  
cristales  
**multi**dominio



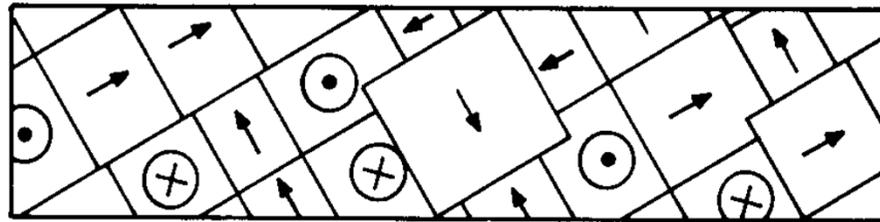
Policristal.  
Conjunto de  
cristales  
**mono**dominio



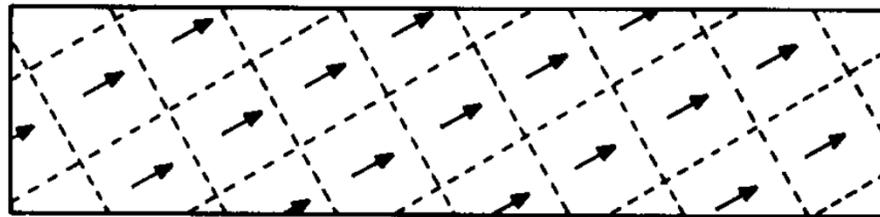
# Procesos de magnetización en un monocristal multidominio



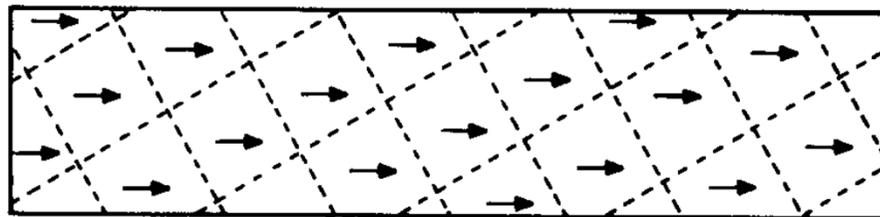
(a)



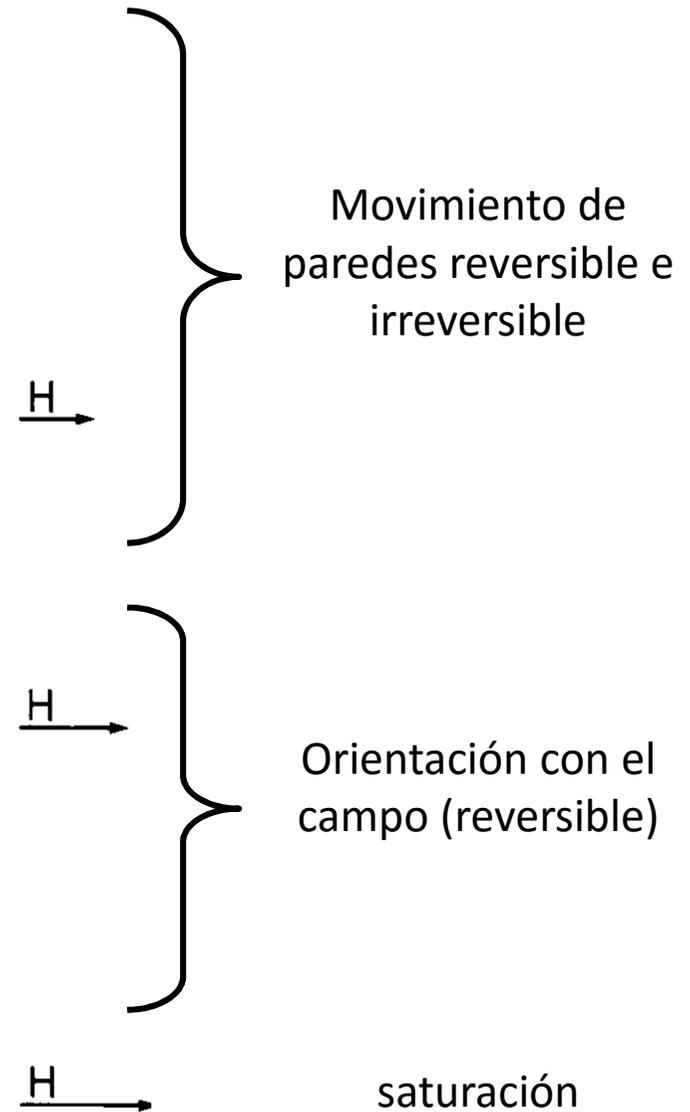
(b)



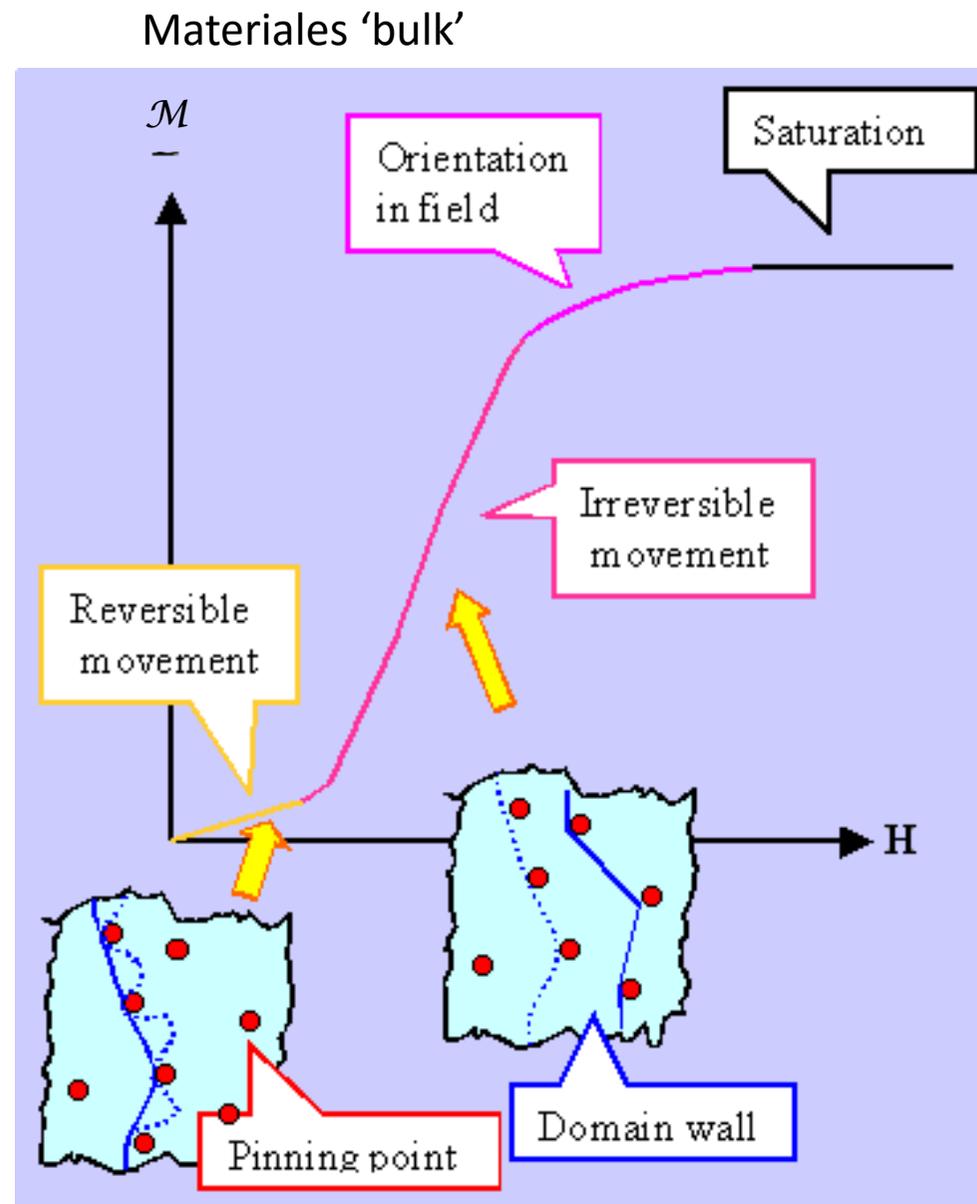
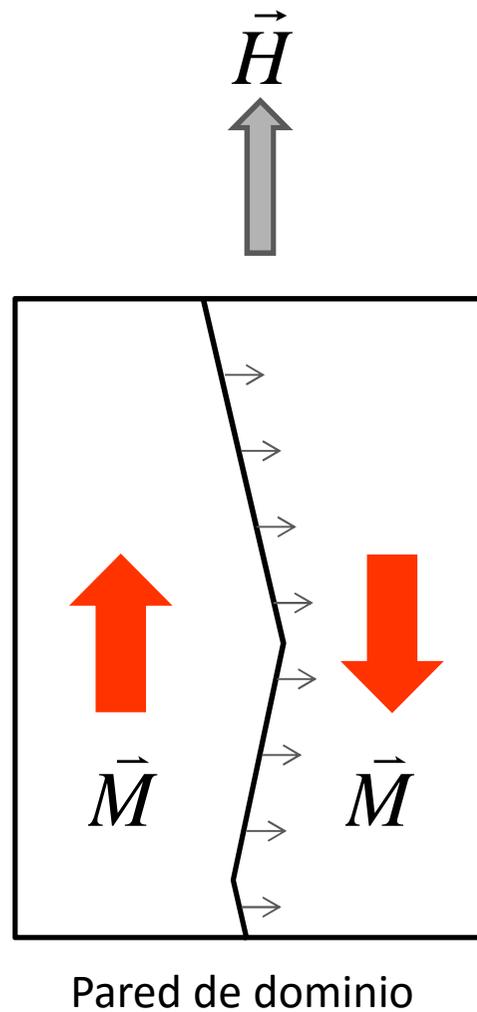
(c)



(d)

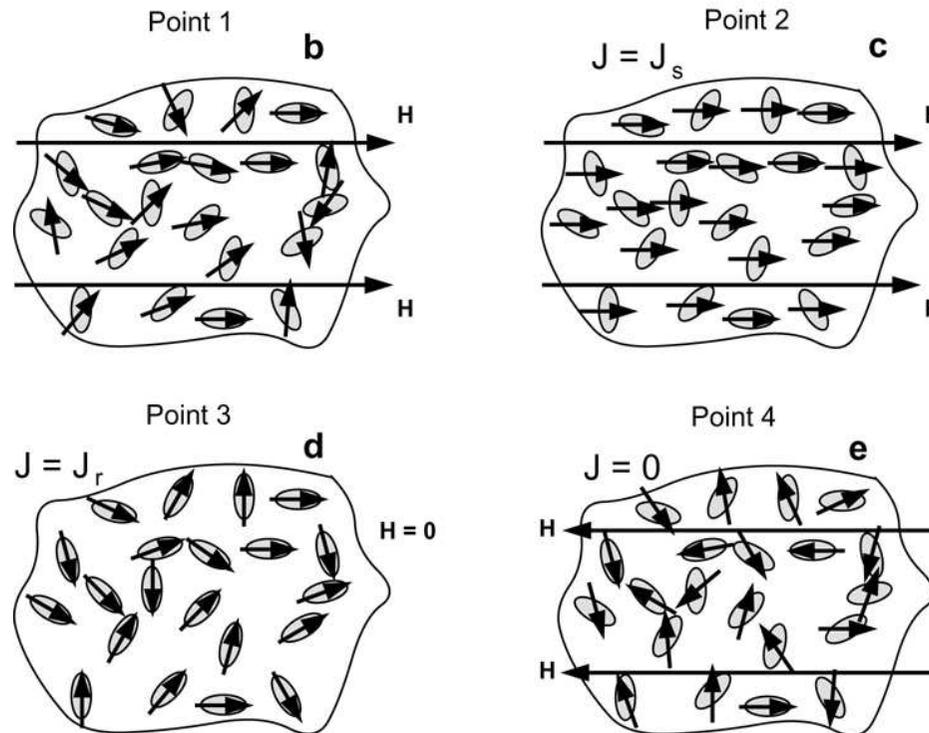
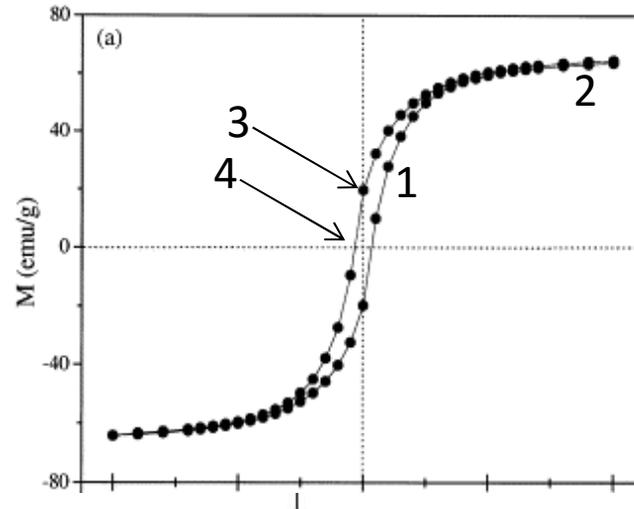


# Procesos de magnetización en un material multidominio

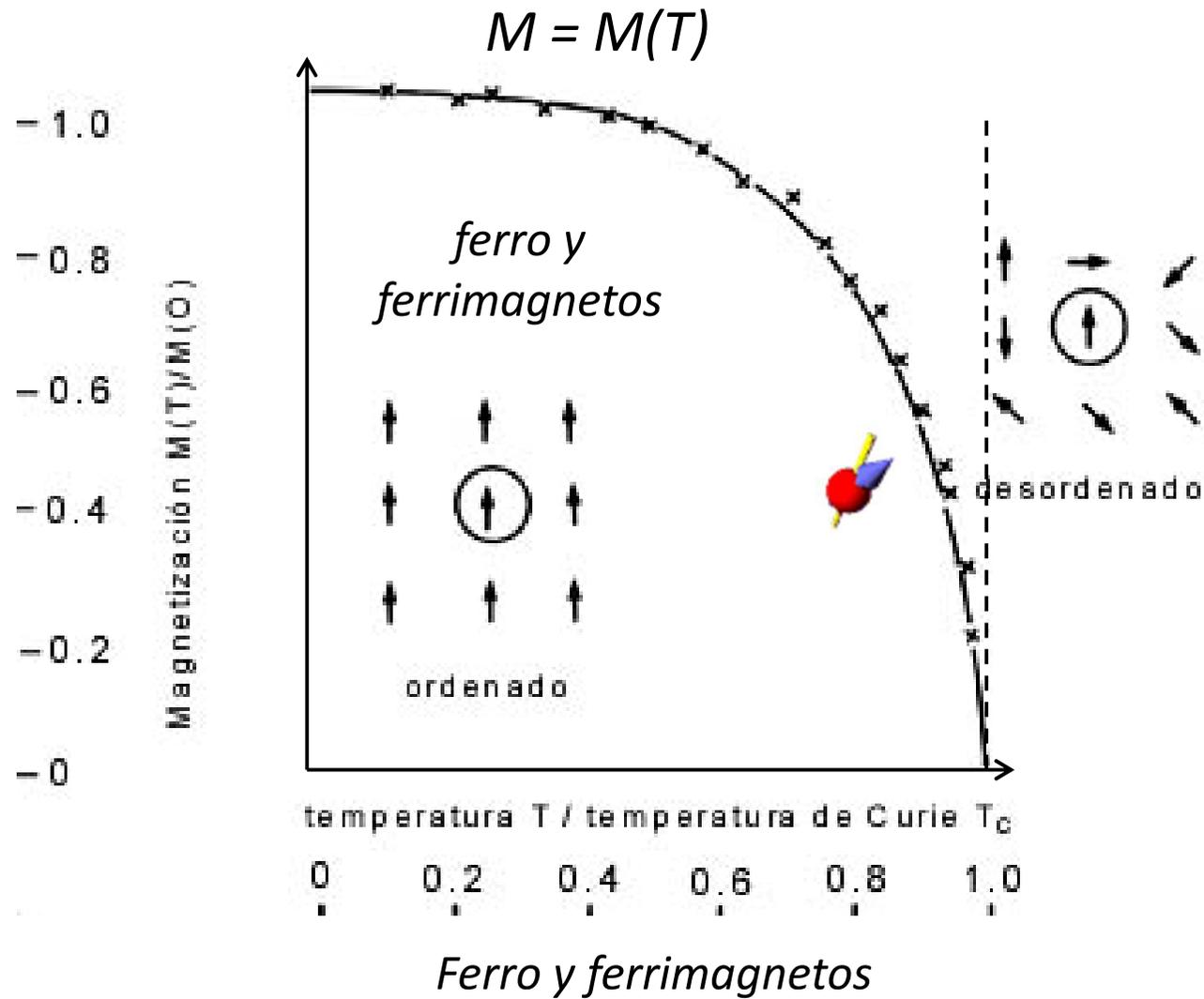


# Procesos de magnetización en nanopartículas monodominio

Nanopartículas monodominio anisotrópicas no interactuantes, fijas en el espacio



# Magnetización vs temperatura

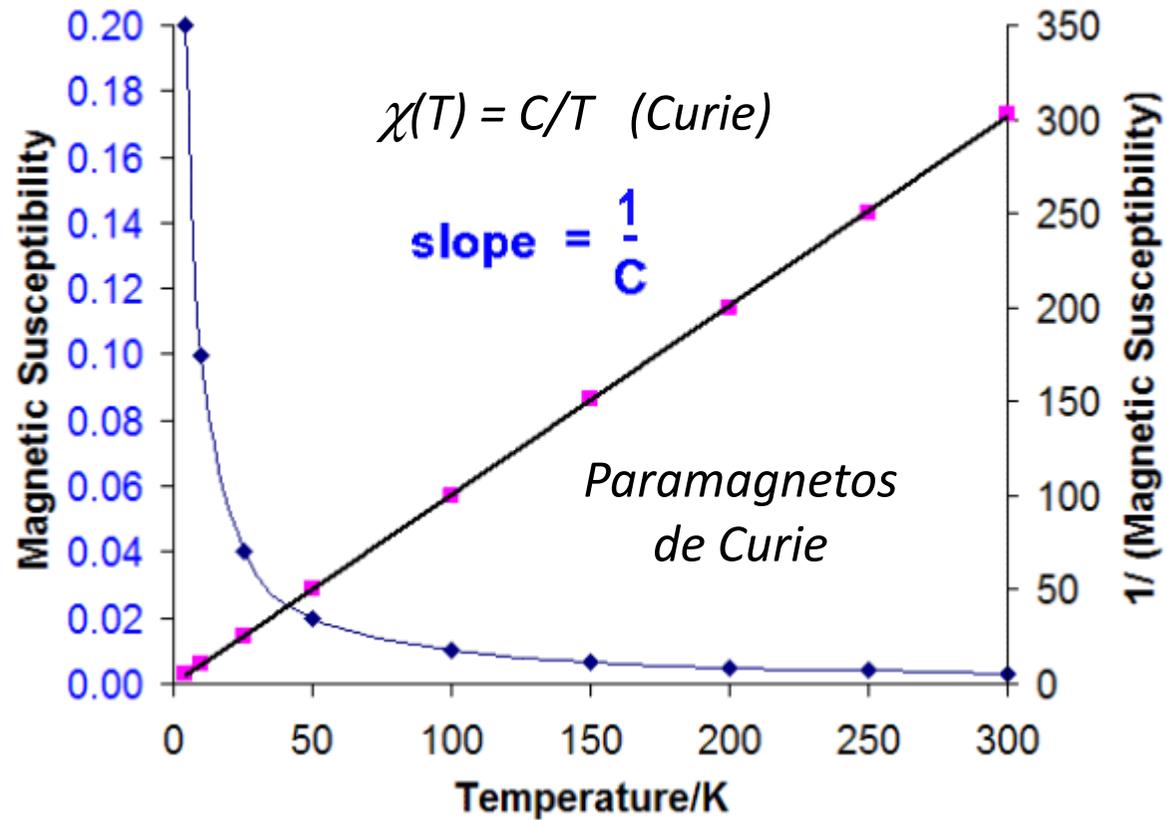


# Magnetización vs temperatura

$\chi$ : magnetic susceptibility

$$\chi = M / H$$

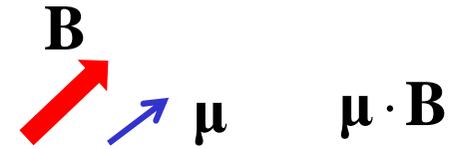
## Curie Law Plots



# Interacciones Magnéticas

# Interacciones Magnéticas

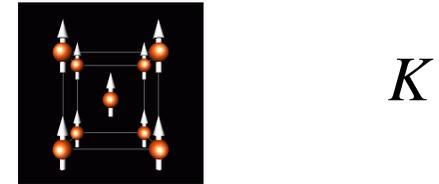
Interacción Zeeman



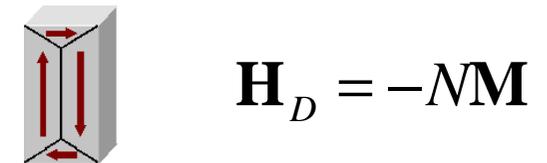
Interacción de Intercambio



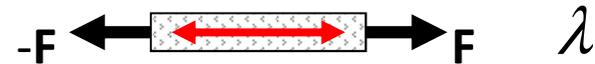
Anisotropía Magnetocristalina



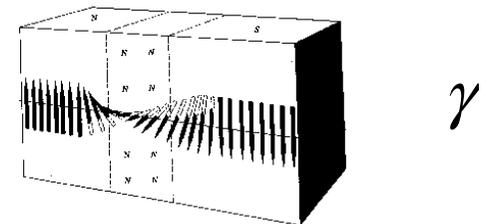
Energía Magnetostática



Energía Magnetoelástica

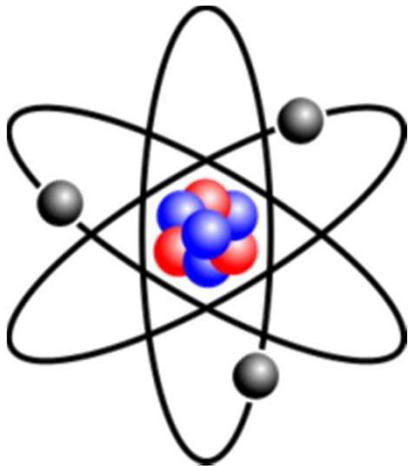


Energía de pared de Dominio



Pero antes...

Relación entre momento magnético atómico y momento angular



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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\mu_B = 9.27 \times 10^{-4} \text{ Am}^2$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$1(L) \leq g \leq 2(S)$$

## Interacción Zeeman



En presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{H}$  un momento con propiedades isotrópicas sólo experimenta la interacción Zeeman.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = g\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}$$

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

Los materiales paramagnéticos sólo pueden experimentar esta interacción.

# Interacción de intercambio

$N$  átomos/iones en el sistema

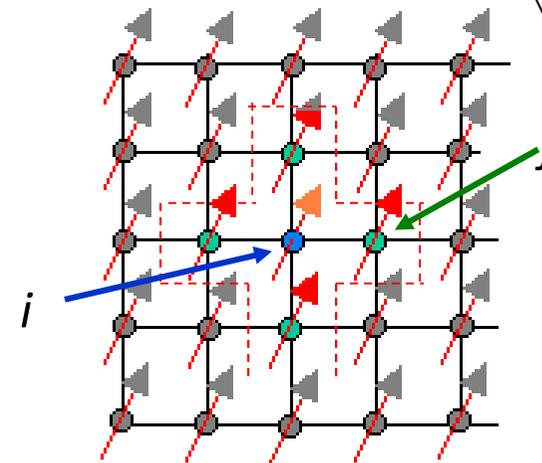
$z$  primeros vecinos

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

**Intercambio:** interacción de corto alcance

solamente interacción entre vecinos próximos (primeros o segundos).

Es un fenómeno **Mecano-Cuántico** y conduce a ordenamientos ferro, ferri, antiferro, etc.

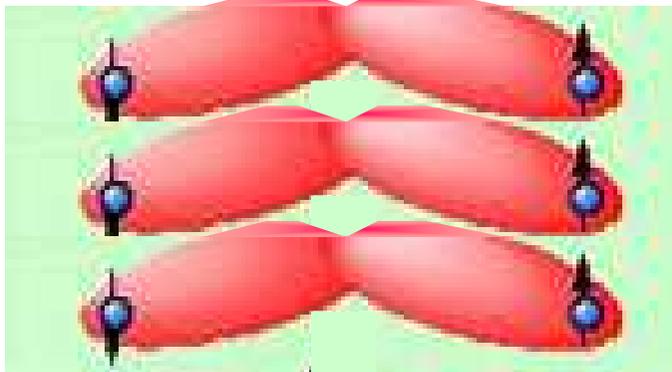


Integral de intercambio

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

## Interacción de intercambio

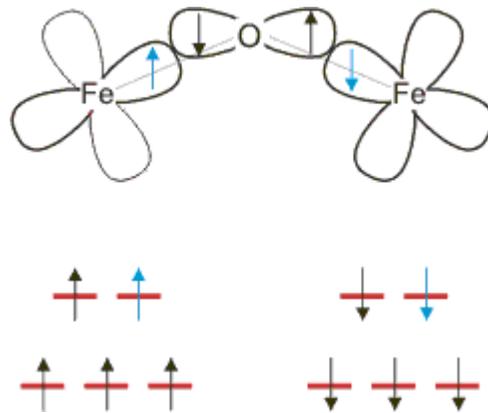
$$E_J = -2 \sum_i^N \sum_j^z J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$



overlap of electrons  
causes spin-spin coupling

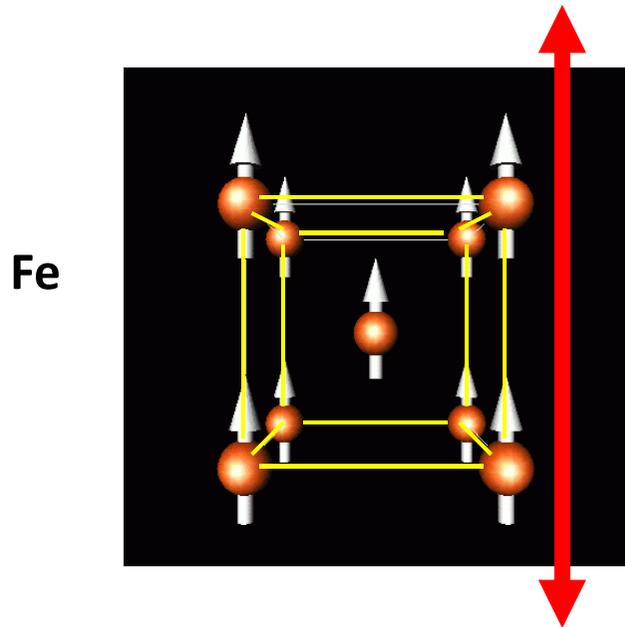
## Interacción de superintercambio

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



Acoplamiento entre espines del Fe  
mediada por oxígenos

# Anisotropía magnetocristalina

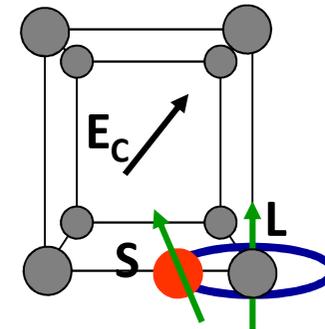


Estructura cristalina :  
anisotropía  
**magnetocristalina**

$K$

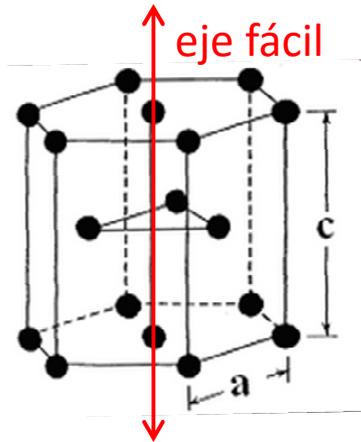
Densidad de energía  
De anisotropía

interacciones  
Spin – órbita +  
campo cristalino

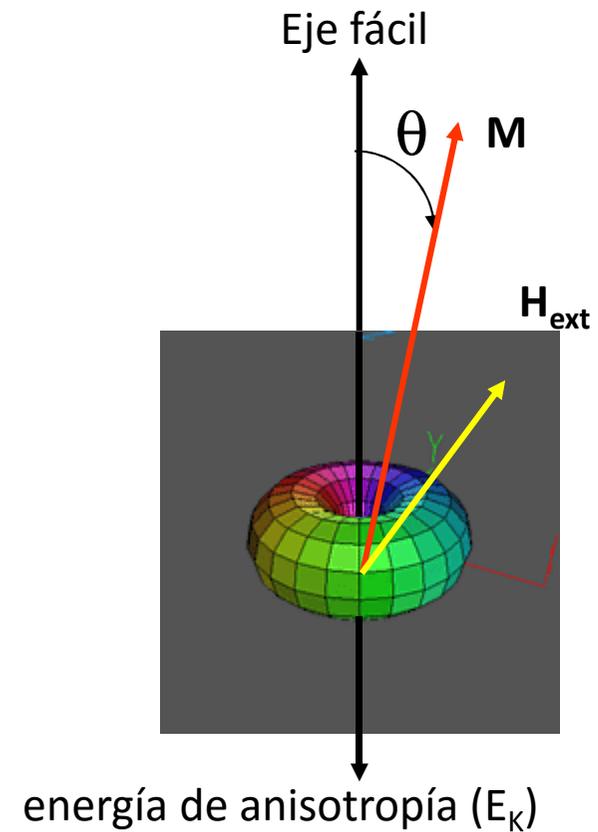
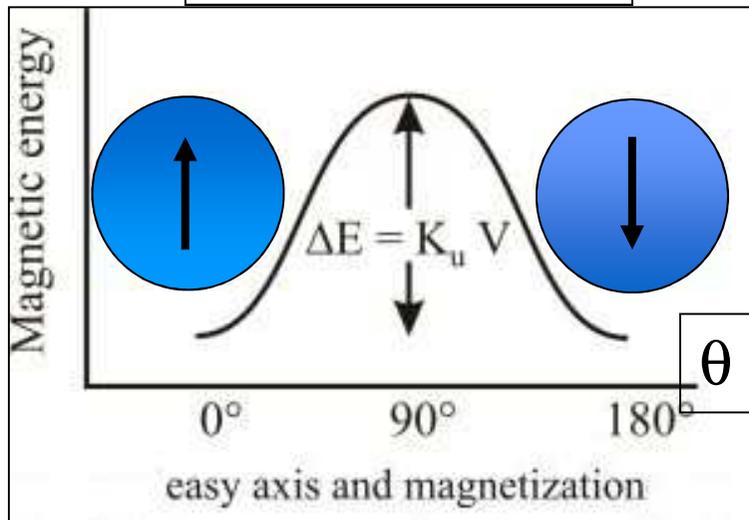


# Energía de anisotropía Magnetocristalina

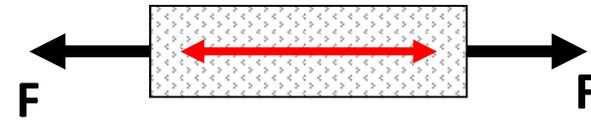
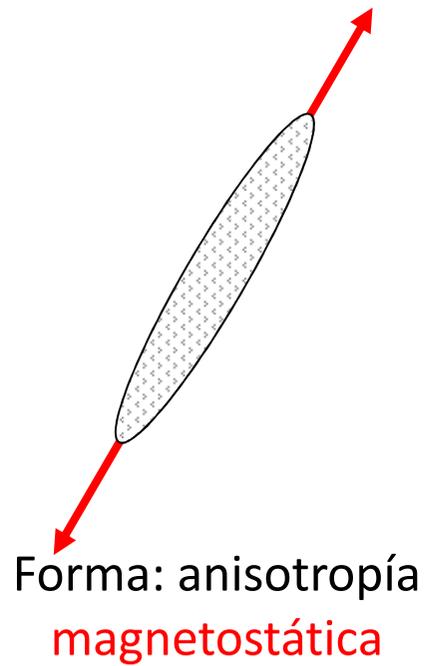
uniaxial; ejemplo: Co hcp



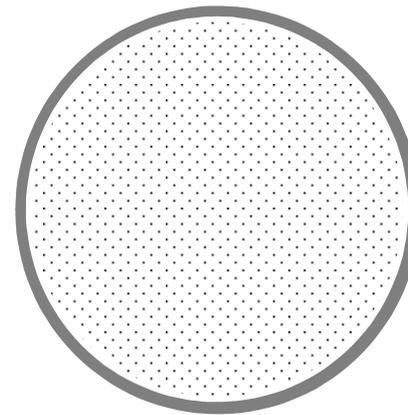
$$E_K = KV \sin^2 \theta$$



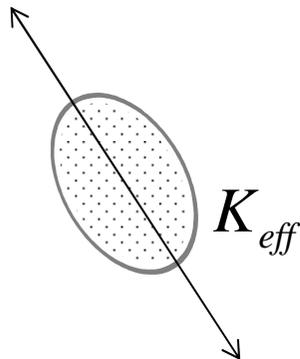
## Otras fuentes de anisotropía



Esfuerzo: anisotropía  
magnetoelástica



Discontinuidad:  
anisotropía de  
Superficie o Interfaz



# Interacción Zeeman + intercambio + anisotropía

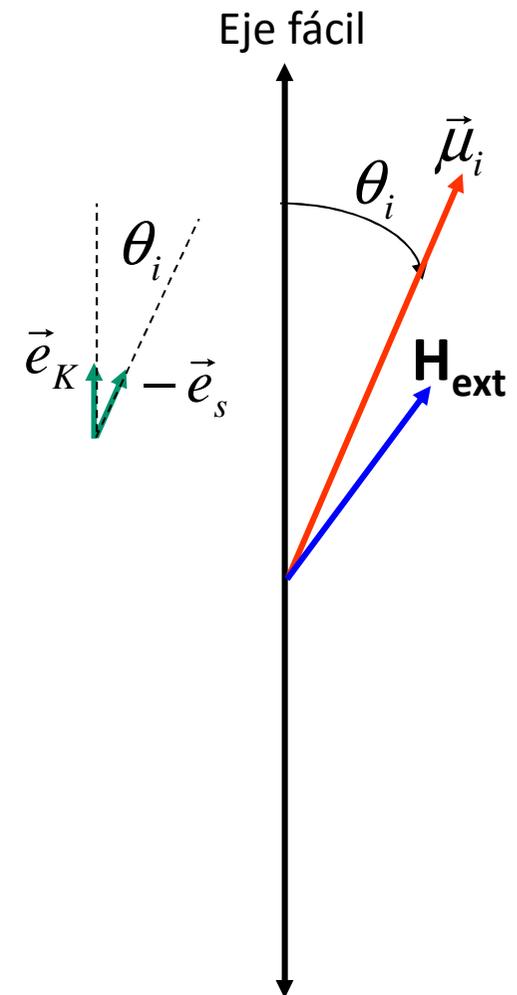
$$E_i = \overset{\text{Zeeman}}{-\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}} - \overset{\text{intercambio}}{2 \sum_j J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j} + \overset{\text{anisotropía}}{KV_i \sin^2 \theta_i}$$

$$\sin^2 \theta_i = 1 - \cos^2 \theta_i$$

$$\cos \theta_i = \hat{e}_K \cdot \hat{e}_{s_i}$$

$$\sin^2 \theta_i = 1 - \frac{(\vec{e}_K \cdot \vec{s}_i)^2}{s_i^2}$$

$$E_i = \mu_0 \mu_B g \vec{s}_i \cdot \vec{H} - 2 \sum_j J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - KV_i \frac{(\vec{e}_K \cdot \vec{s}_i)^2}{s_i^2}$$



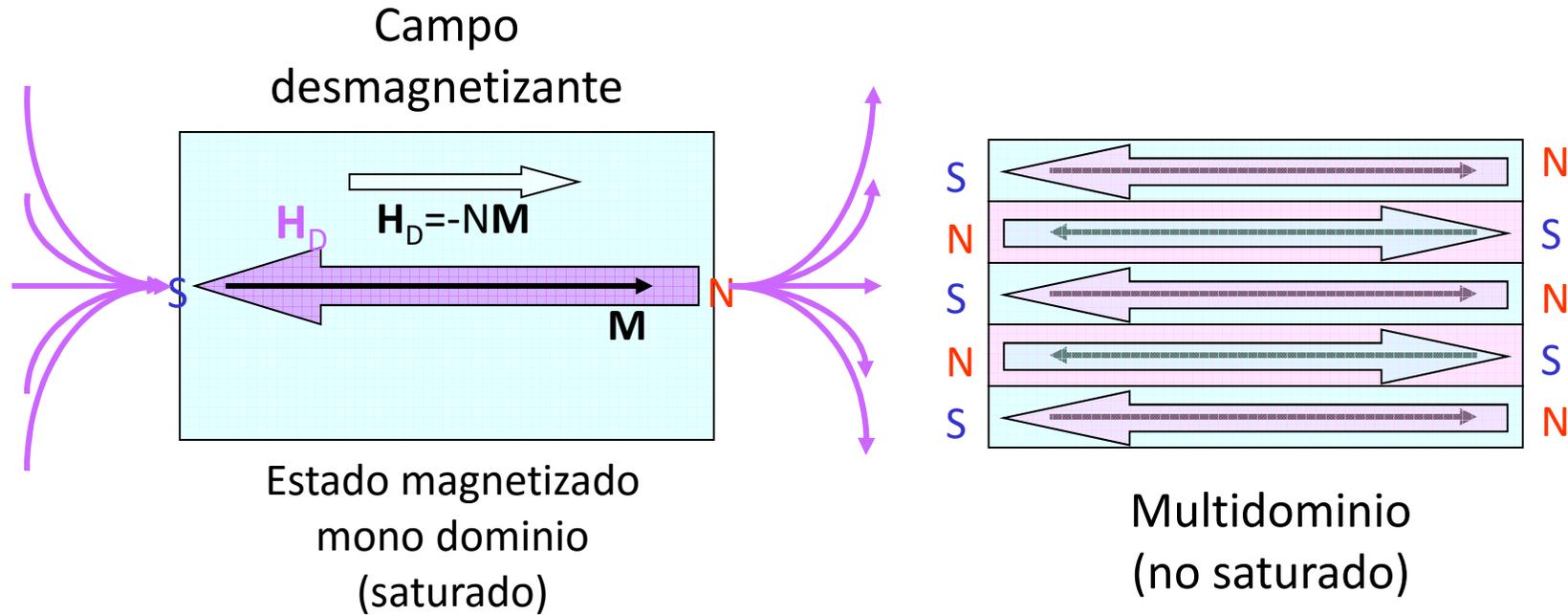
# energía magnetostática

$$E_M = -\mu_0 \sum_{i < j} \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_j$$

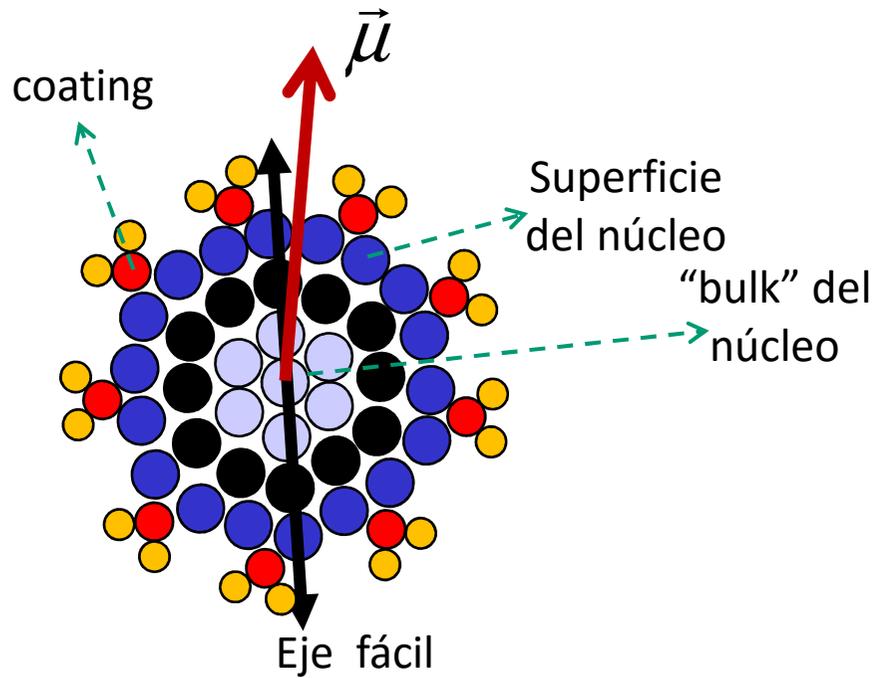
factor desmagnetizante

$$E_M = -\frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV = \begin{cases} \frac{\mu_0}{2} N M_S^2 V & \text{saturado} \\ \mu_0 \alpha(N_i) M_S^2 V & \text{no saturado} \end{cases}$$

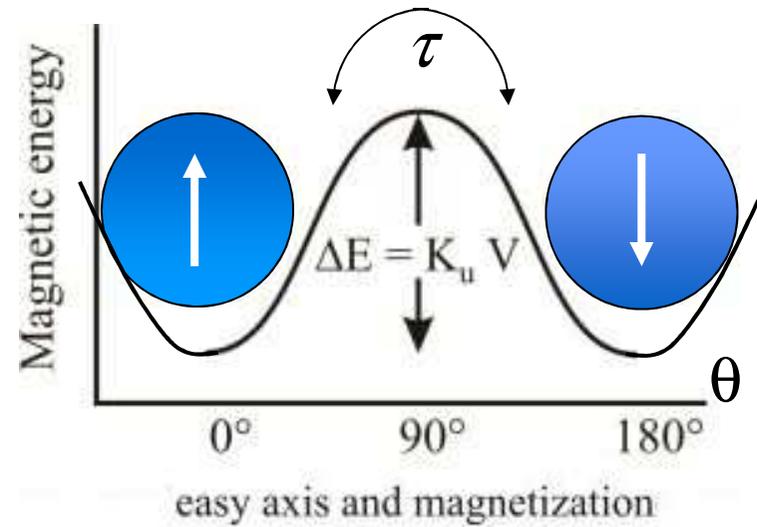
Número de dominios  $\leftarrow \alpha \rightarrow 0$  cuando  $N \rightarrow \infty$



# Partículas pequeñas: superparamagnetos



$$\Delta E_K = K_{eff} V \text{sen}^2 \theta$$



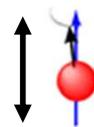
Pequeño volumen magnético

Forma variable

Alta relación superficie/volumen

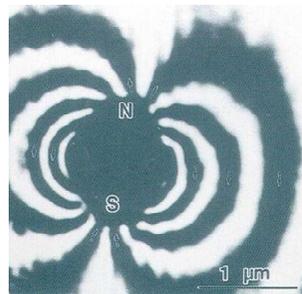
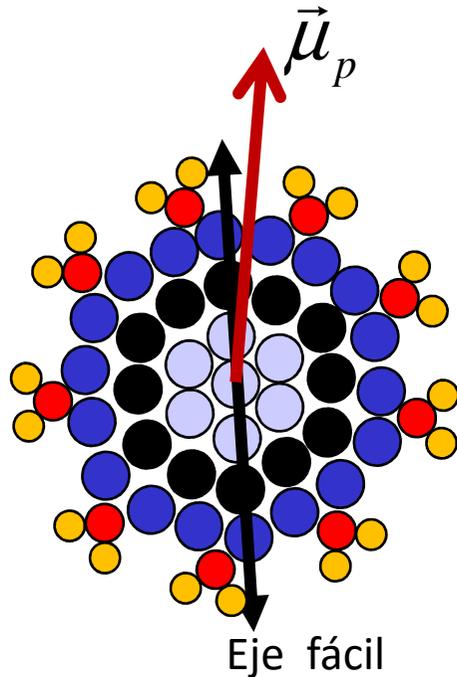
Tiempo de relajación

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{kT}\right)$$



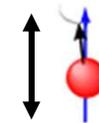
# superparamagneto

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).



Momento de partícula

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



En el caso más simple:

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

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

# Efecto de la anisotropía y la temperatura en conjuntos de partículas pequeñas

$$\vec{M}_{nr}(T) = \langle \vec{M}_S \rangle_T \approx \vec{M}_S(0)(1 - \alpha T) \quad (BT)$$

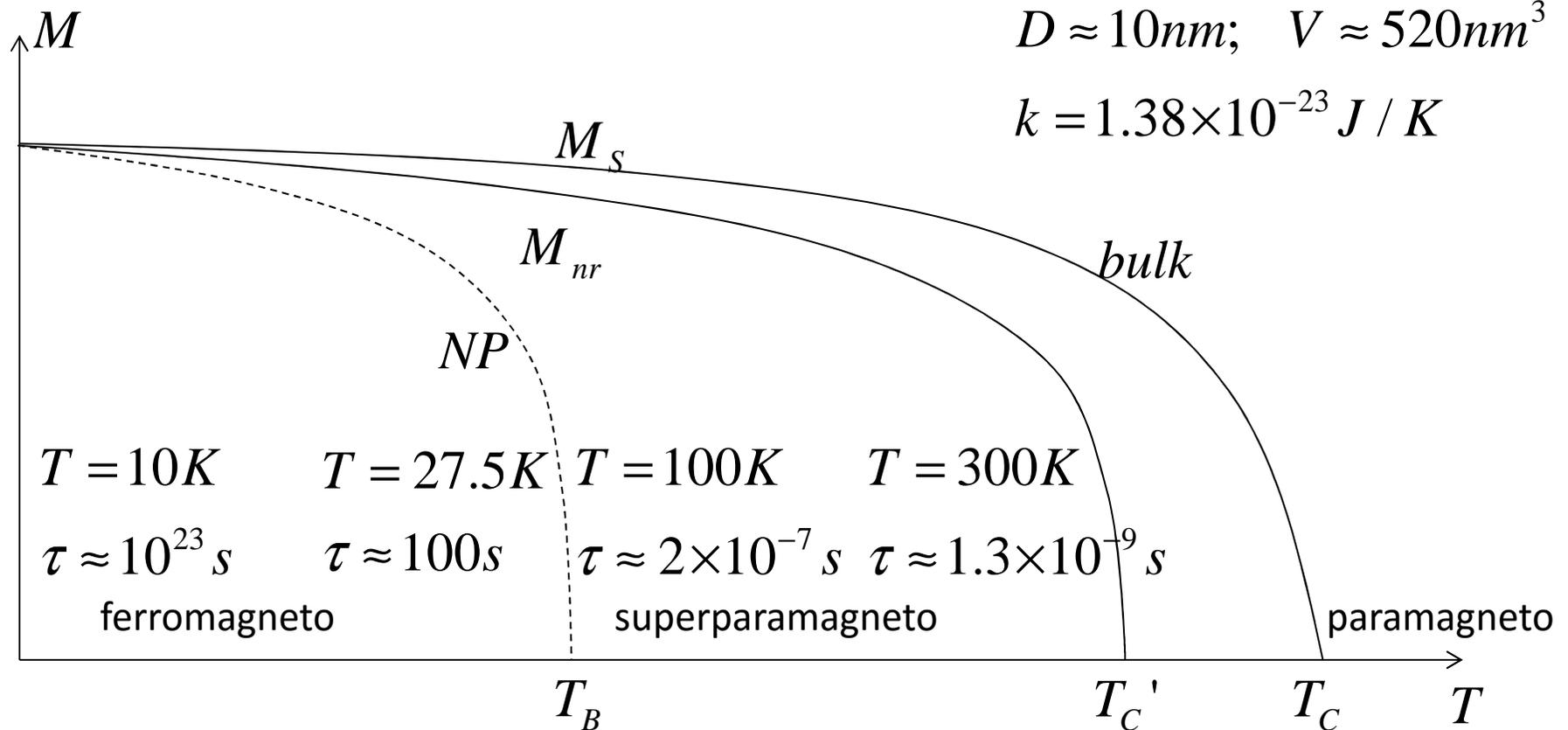
$$\alpha = \frac{kT}{2K_{eff}V}$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{kT}\right)$$

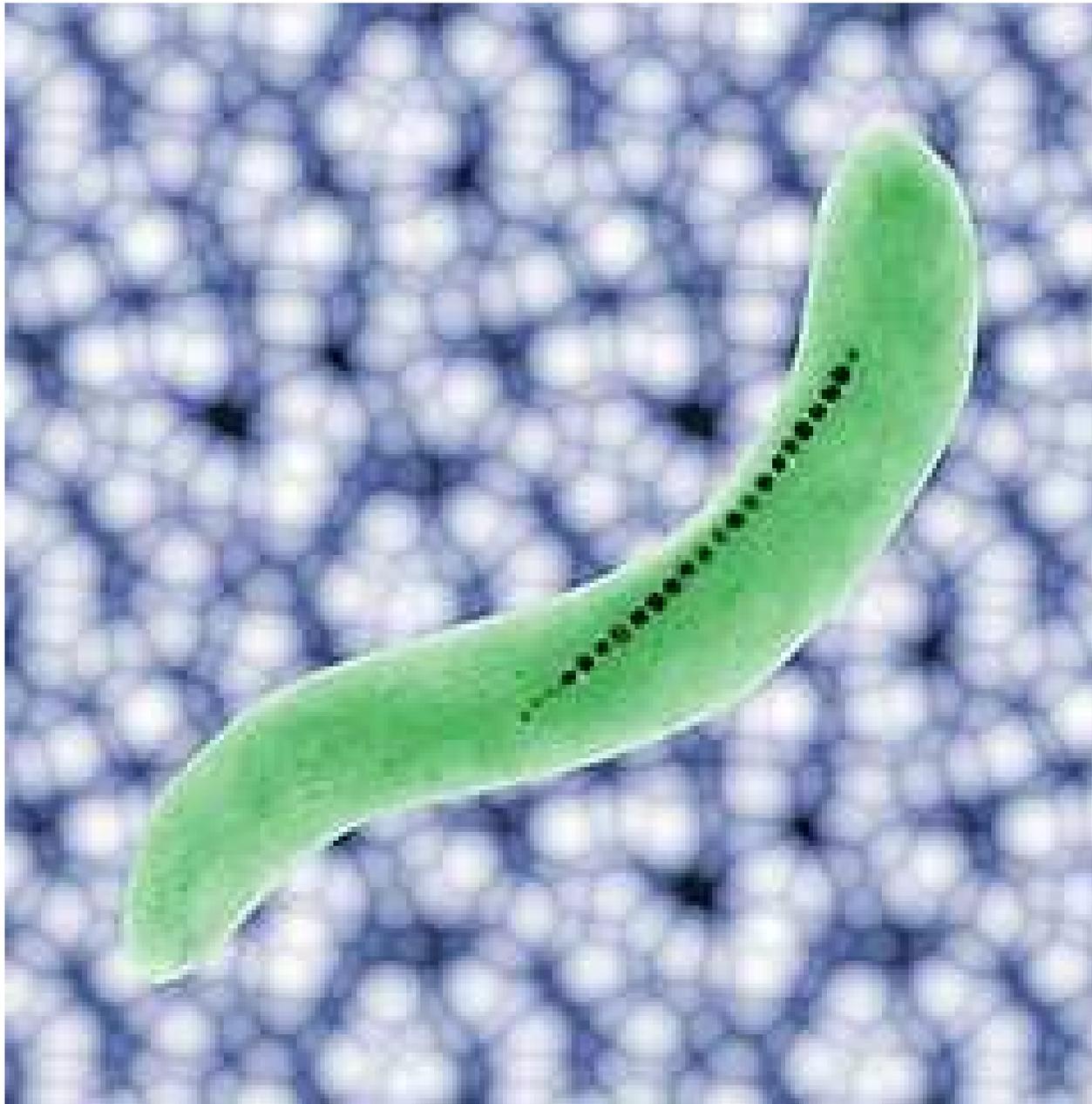
$$\tau_0 \approx 10^{-10} s$$

$$D \approx 10 nm; \quad V \approx 520 nm^3$$

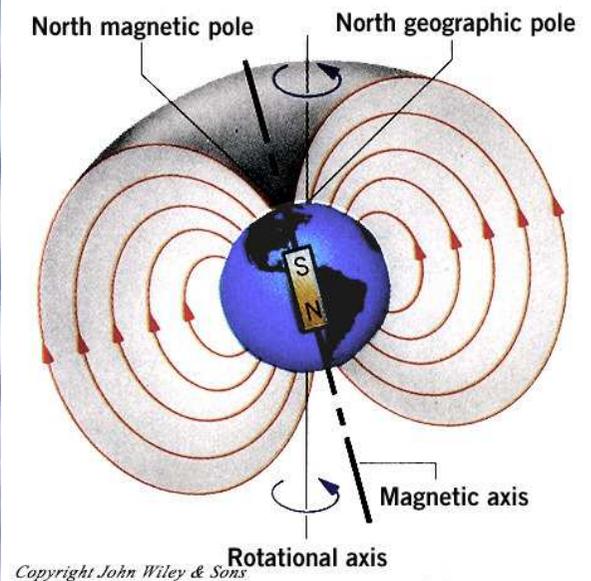
$$k = 1.38 \times 10^{-23} J / K$$



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



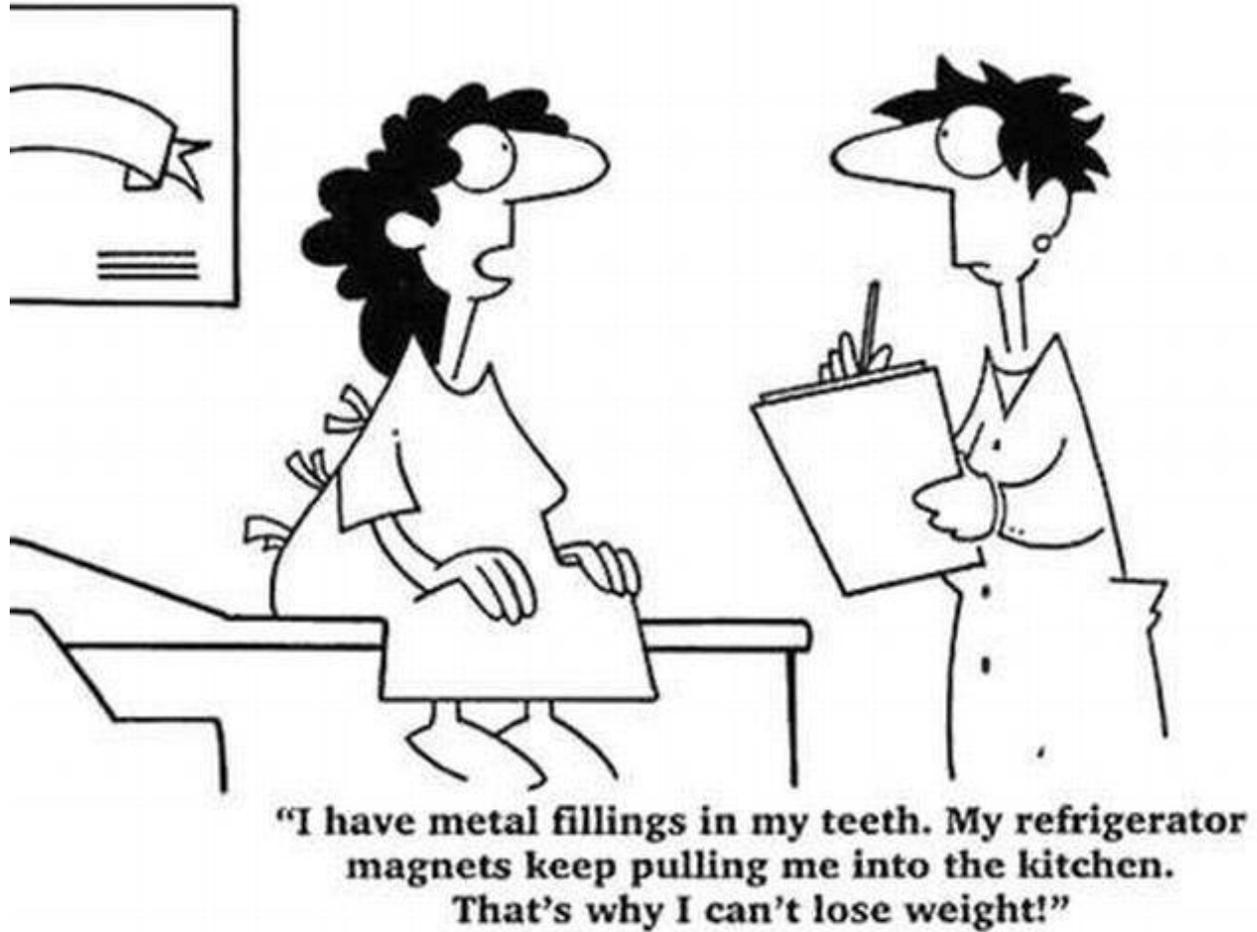
bacteria  
“magnetotáctica”



**FIN**

<http://www.fisica.unlp.edu.ar/Members/sanchez/curso>

## La dieta y los materiales magnéticos...



*Fin módulo*