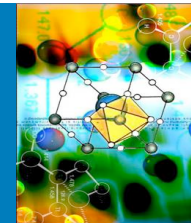




# PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS



Prof. V. SAGREDO A.

LAB. DE MAGNETISMO  
DEPTO. DE FISICA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

COLOQUIOS DE FISICA  
Junio-2007

## Premisas Básicas:

- Feynman (1960) dijo “hay infinidad de posibilidades en lo más profundo de la materia”
- Drexler (1986) fue por un “control completo y económico de la estructura de la materia”.
- Una tecnología industrial capaz de fabricar con precisión molecular el mayor número de estructuras compatibles con las leyes de la física.



# ¿Cuál es el significado de la nanotecnología ?

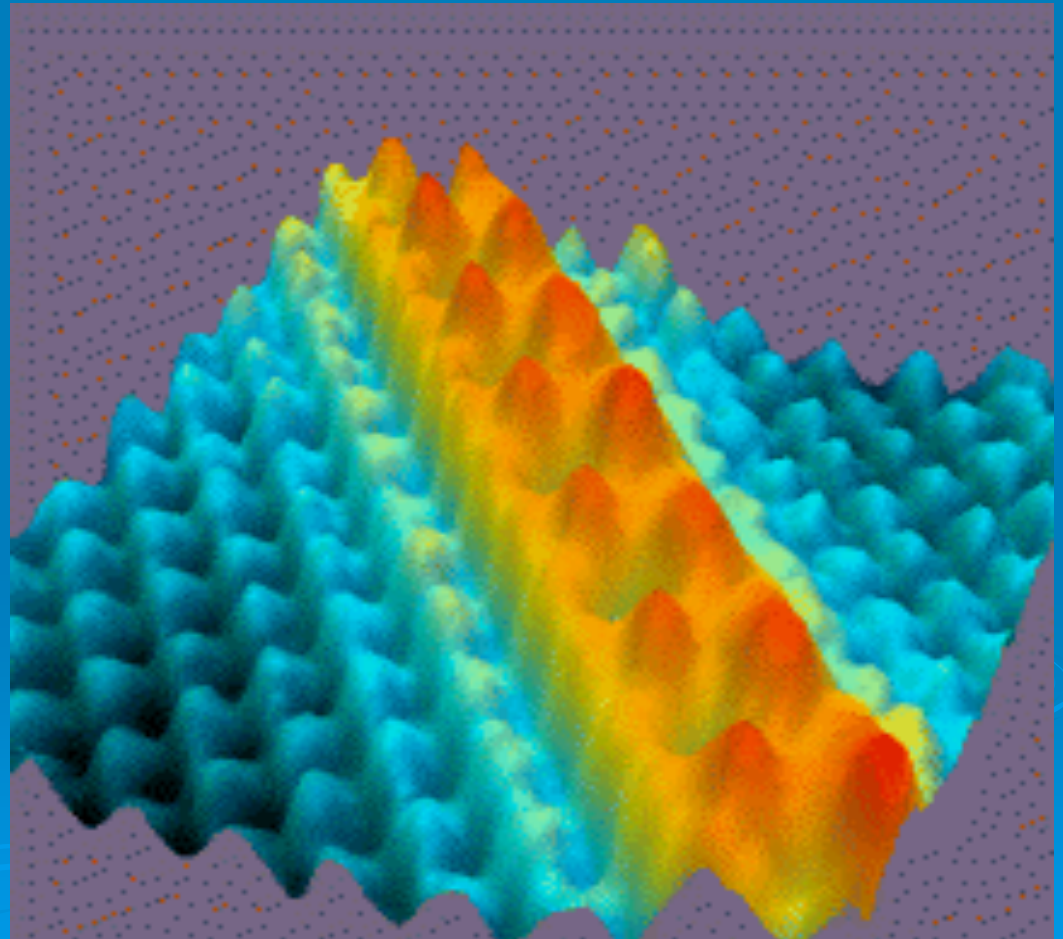
- La nanotecnología es la habilidad de trabajar a nivel molecular, átomo por átomo para crear grandes estructuras con nueva organización.
- Corresponde a las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nano escala, que permitan trabajar y manipular estructuras moleculares y sus átomos. Es decir reordenar átomos

# ¿ Control de la naturaleza ?

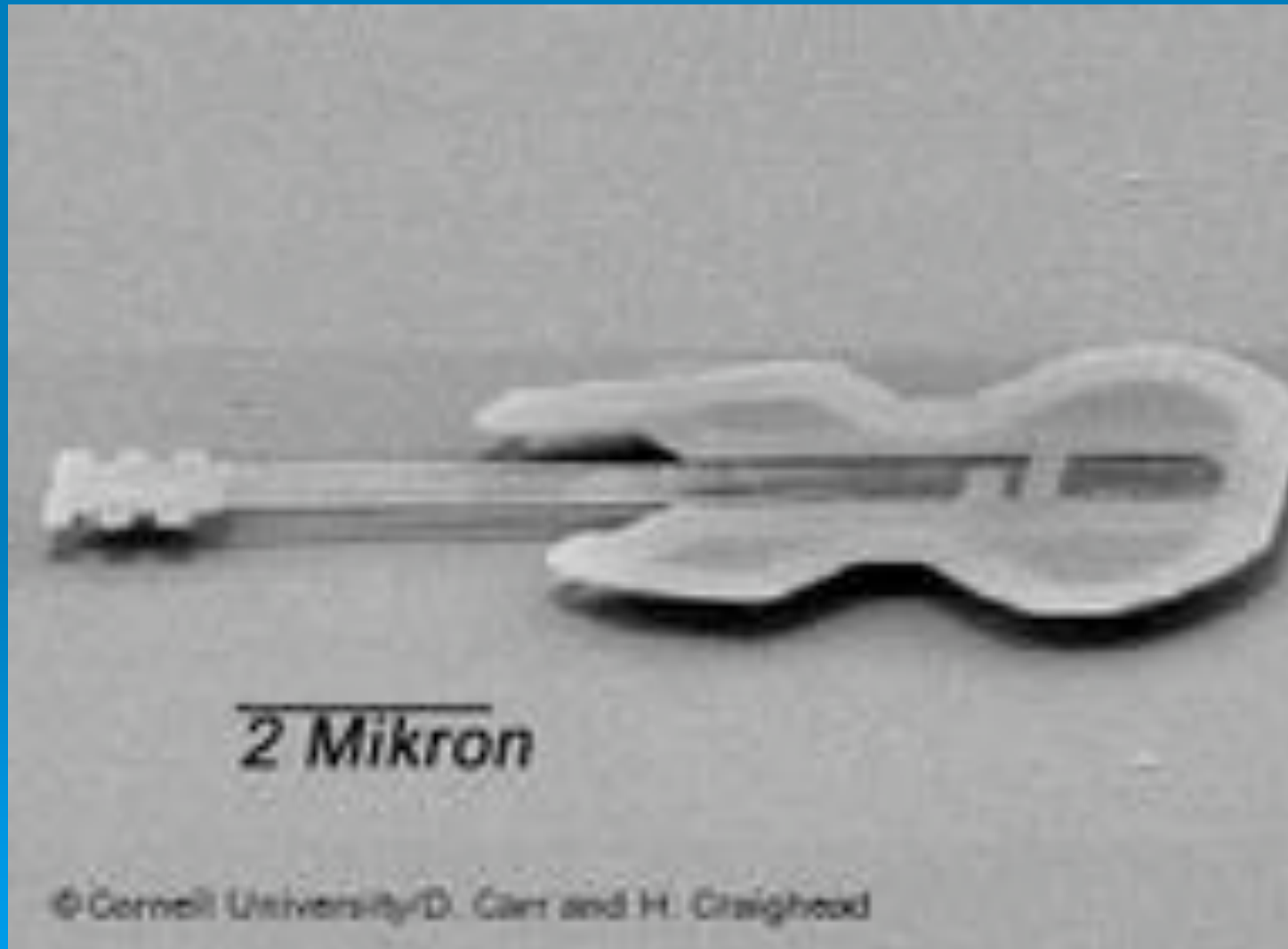
- La idea de los científicos que desarrollan proyectos nanotecnológicos no solo aspira a la ubicación de átomos a nivel individual, sino a la creación de máquinas moleculares capaces de crear, átomo a átomo, todo lo que hoy nos rodea o lo que deseemos tener en el futuro.
- En las palabras del propio Eric Drexler: “Puestos en orden de una manera, los átomos componen aire, tierra, agua. Con otro diseño, los átomos forman unas fabulosas fresas frescas.” Suena fantástico.
- Si aprendemos a diseñar la distribución atómica como lo hace la naturaleza podemos establecer un inesperado e inimaginado control sobre la materia que nos rodea. O sobre nuestros cuerpos. Por ejemplo, podríamos darle un giro inverso al proceso de envejecer colocando los átomos de forma inversa. **Volver a la juventud simplemente cambiando el diseño de nuestras moléculas**

# Imagen de átomos de Cs y GaAs hecha con STM

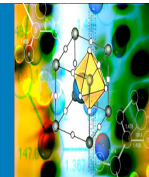
Imagen hecha por STM de 7 nm x 7 nm, de una sola cadena de átomos de Cs en zig-zag(rojo) sobre una superficie de GaAs(110) (azul).



# Nanoguitarra



# Vaso de Lycurgus (siglo IV DC)



Partículas de Au y Ag de 70 nm

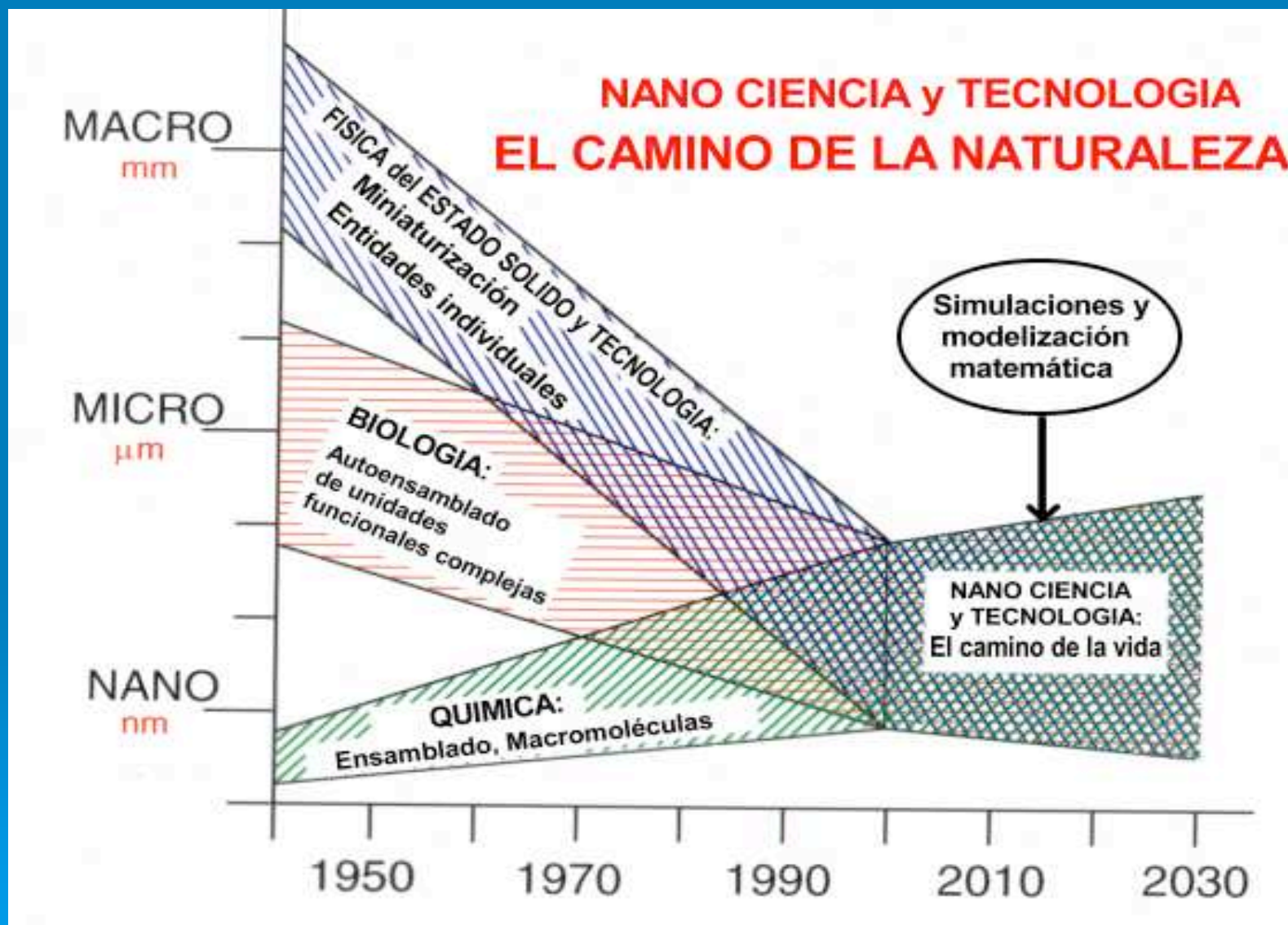
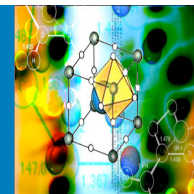


Con luz transmitida

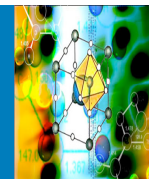


Con luz reflejada

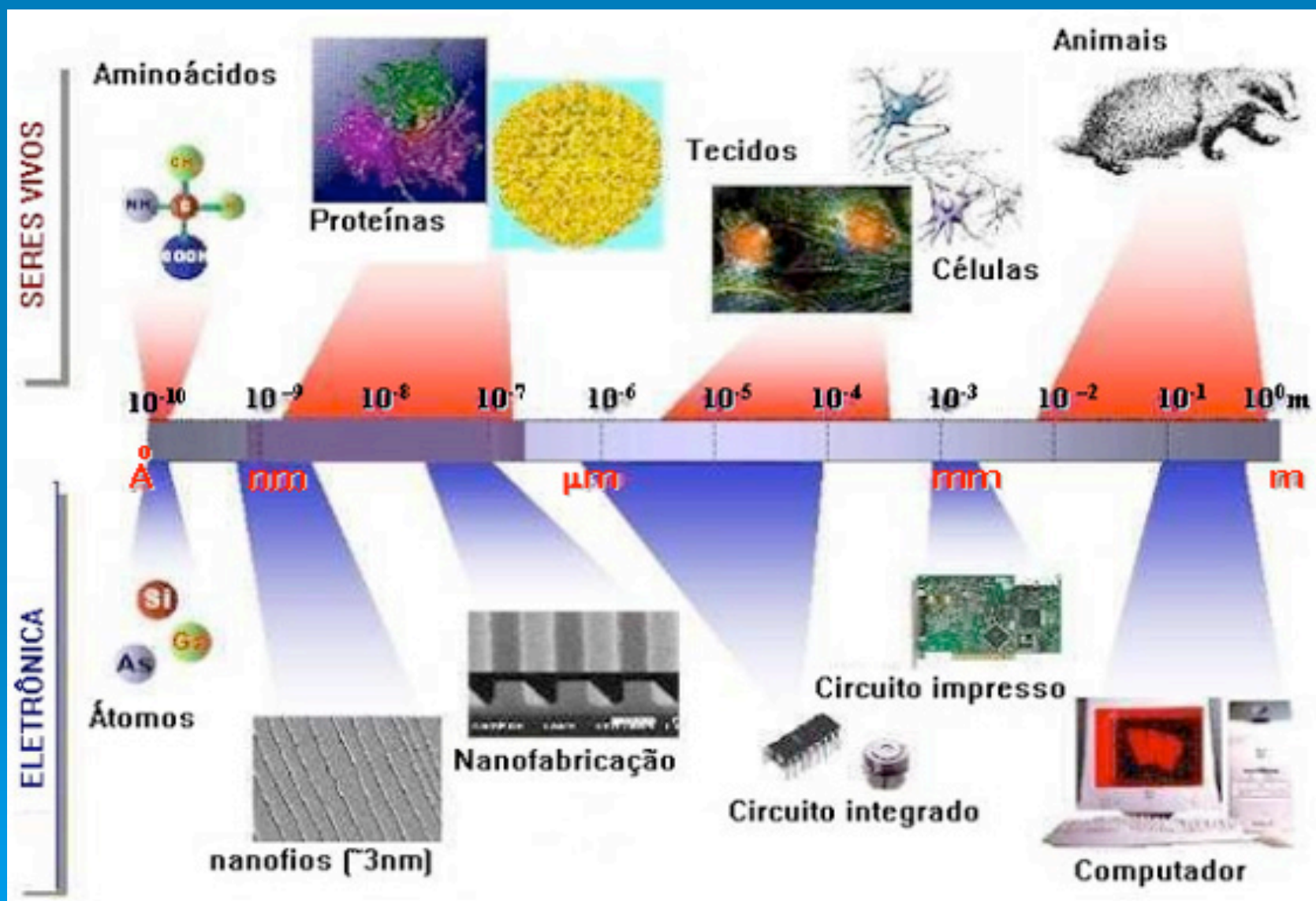
# Convergencia hacia la Nanociencia

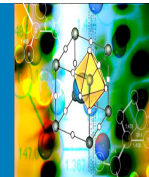






# Escala de tamaños



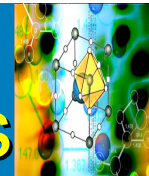


# APLICACIONES DE NANOPARTICULAS

- a) almacenamiento magnético de alta densidad.
- b) materiales para transformadores
- c) inductores y unidades de deflección en TV
- d) refrigeración magnética
- e) imágenes en resonancia magnética
- f) tarjetas magnéticas
- g) espintrónica
- h) sensores
- i) pigmentos
- j) biomedicina
- k) catalizadores

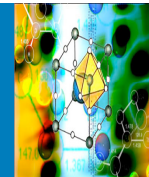


# Obtención de partículas nanoestructuradas



Óxidos de E.T----Óxidos de T.R---- Óxidos ternarios---  
ferritas—aleaciones metálicas, binarias, ternarias etc.

- **Métodos Químicos:**
  - a) sol-gel
  - b) coprecipitación
  - c) micelas invertidas
  - d) plasma a radio-frecuencia
  - e) tratamiento hidrotérmico
    - f) microemulsión
    - g) precursor citrato
    - h) sistemas coloidales
  - i) pirolisis por spray y por laser
    - j) electroquímicos

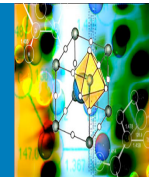


# Técnicas de caracterización

Difracción de rayos-x

Microscopía-electrónica SEM y TEM

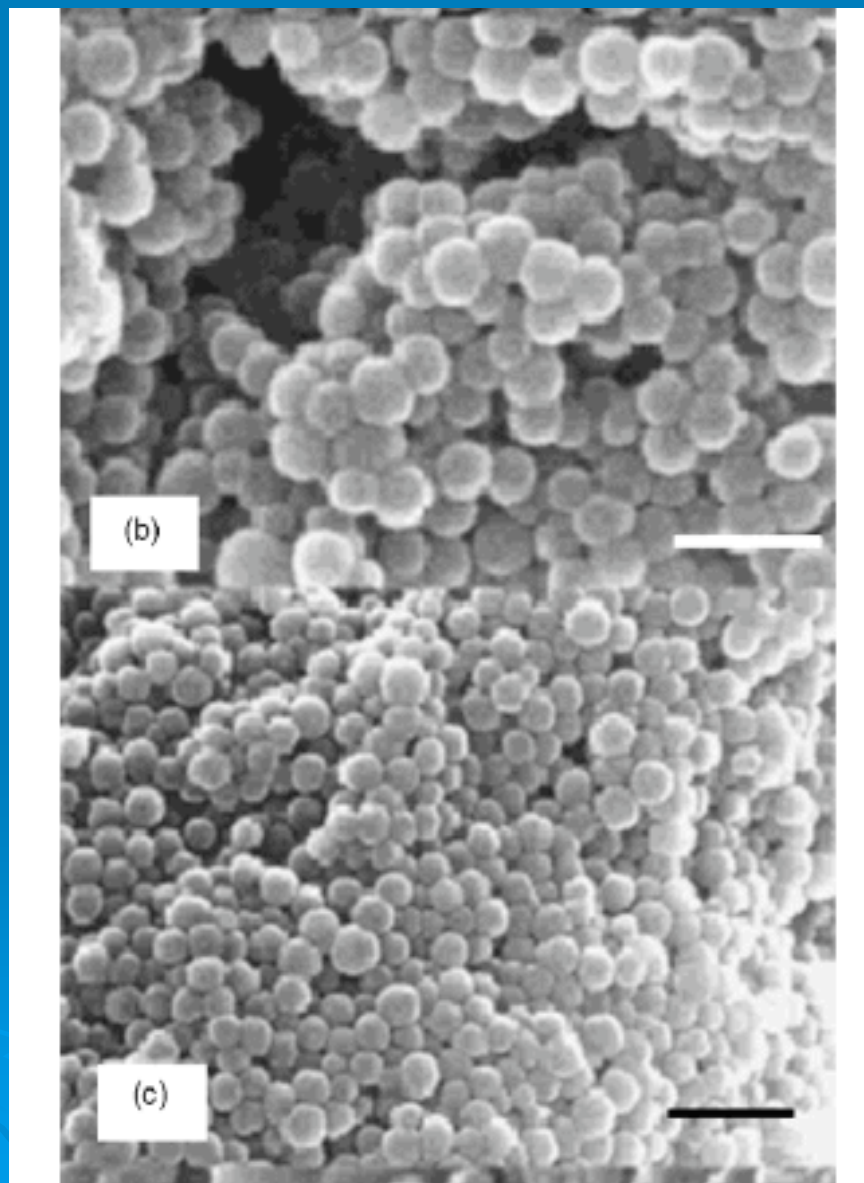
- Espectroscopía del Infrarojo
- Termogravimetría
- BET
- XPS
- Magnetismo (Mdc-Mac vs T) (M vs H)
- (Mossbauer)
- Transporte de cargas
- Magneto-óptica
- Raman



Nanopartículas  
de

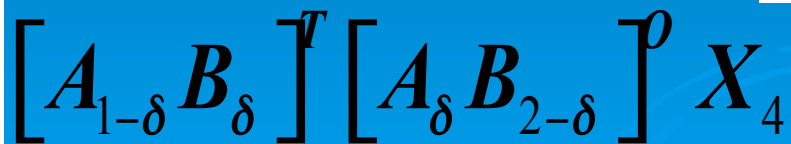
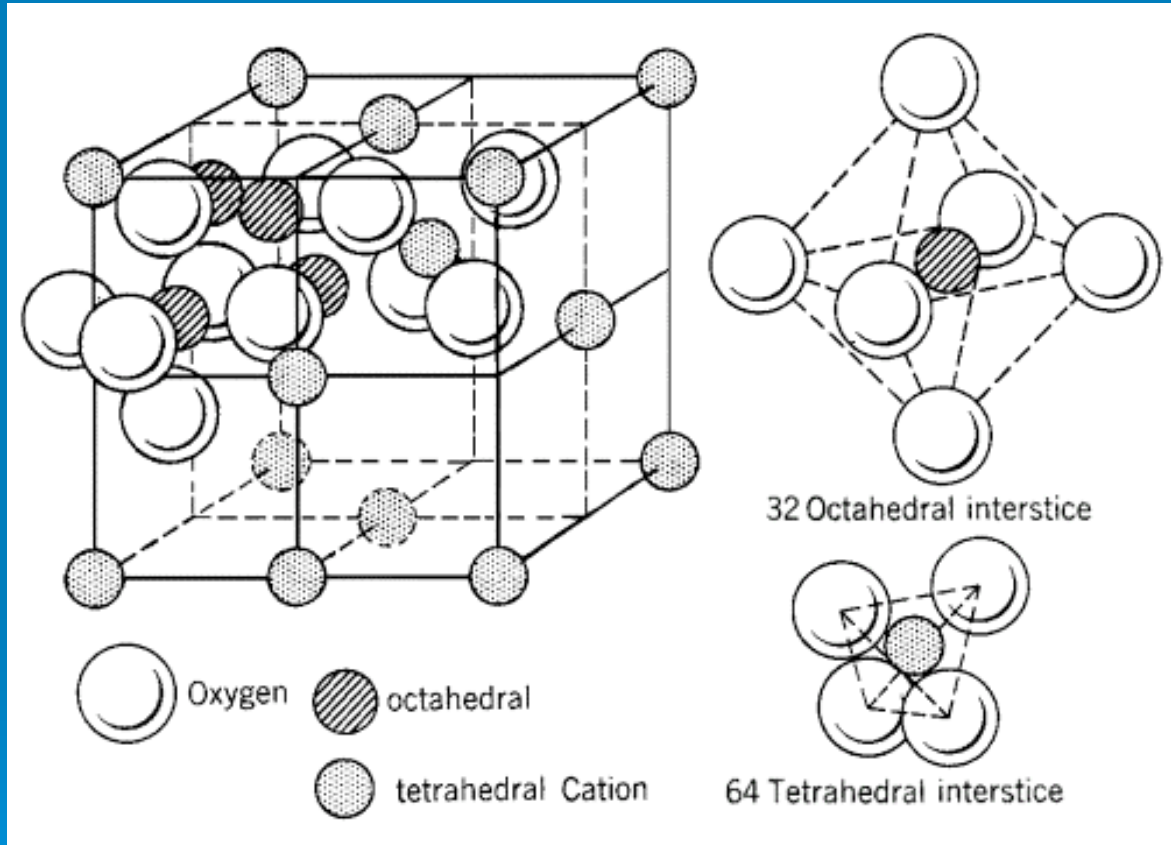
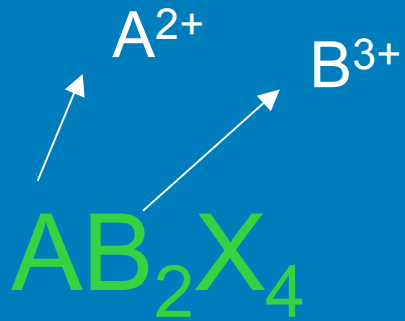
$\text{ZnMnFeO}$

barra: 150 nm

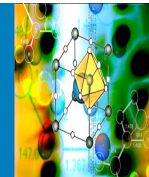


# FERRITAS

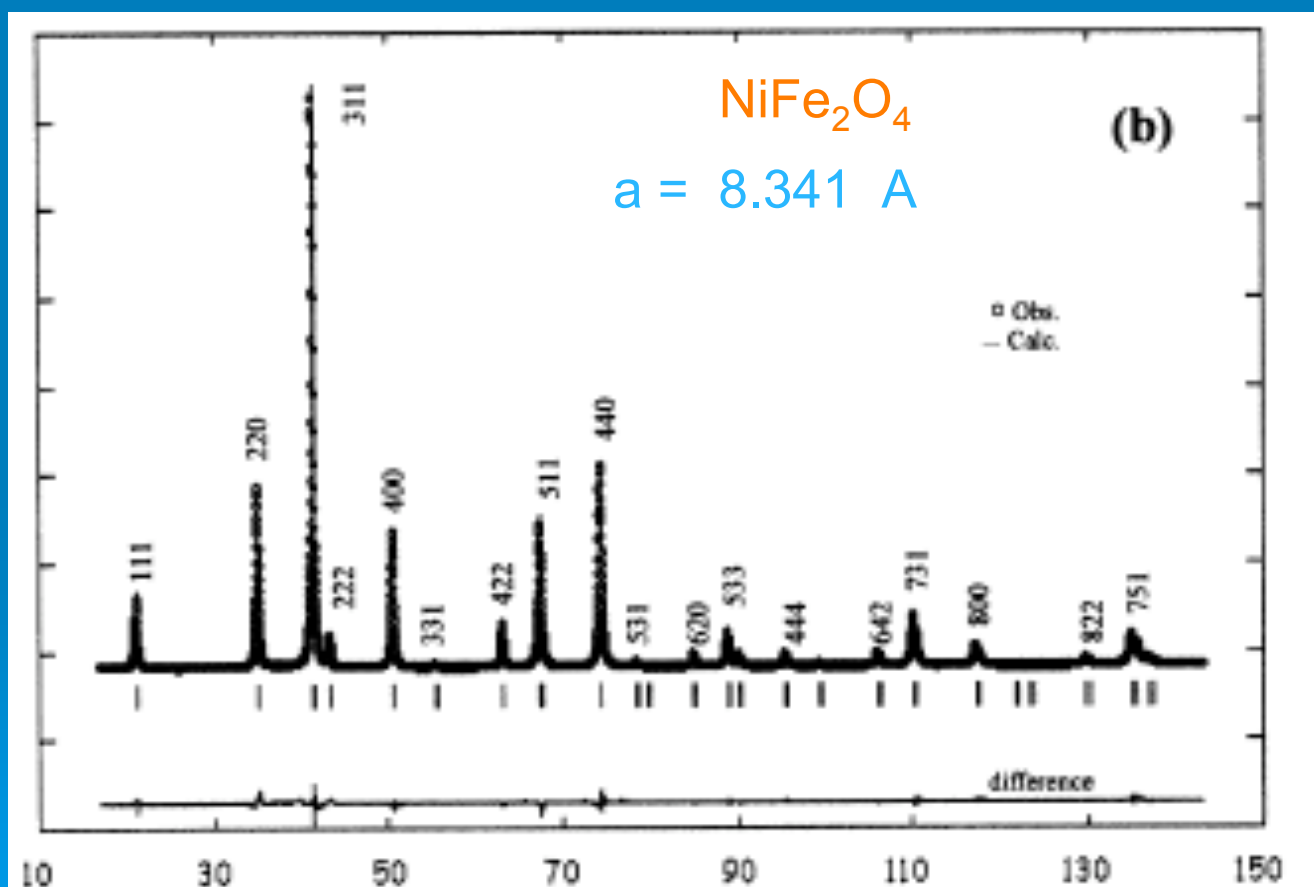
## Estructura Espinela



Ocupación: 16 sitios tetraedrales  
8 sitios octaedrales



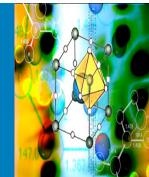
# Difracción de rayos-x



# Destacadas Variedades magnéticas

- Diamagnetismo atómico.
- Paramagnetismo atómico.
- Ferromagnetismo.
- Ferrimagnetismo.
- Antiferromagnetismo.
- .....
- .....

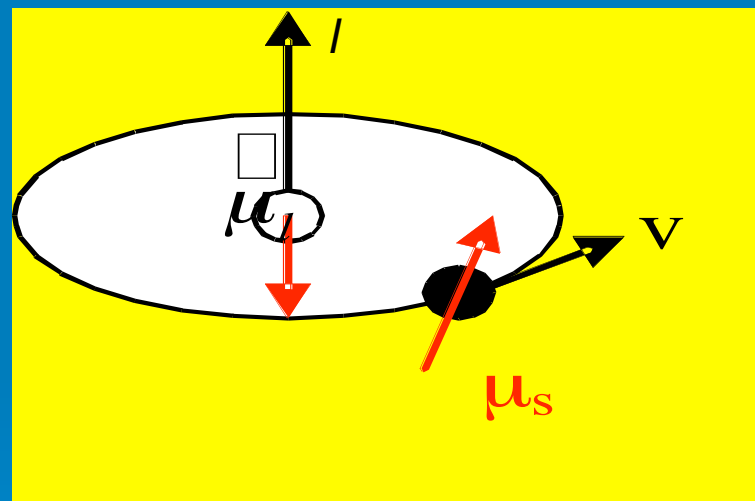




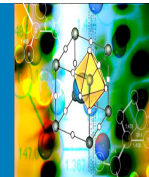
# Condiciones básicas del Magnetismo

Existencia del :

- momento magnético angular electrónico y del
- momento magnético de espín electrónico



Diamagnetismo Atómico

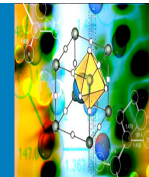


# Paramagnetismo atómico

- a) configuración atómica
- b) momento magnético de espín **neto**
- c) sistema paramagnético atómico

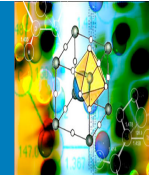


- i) Magnetización.  $M = \Psi (T, H)$
- ii) Susceptibilidad magnética



# Configuración electrónica atómica

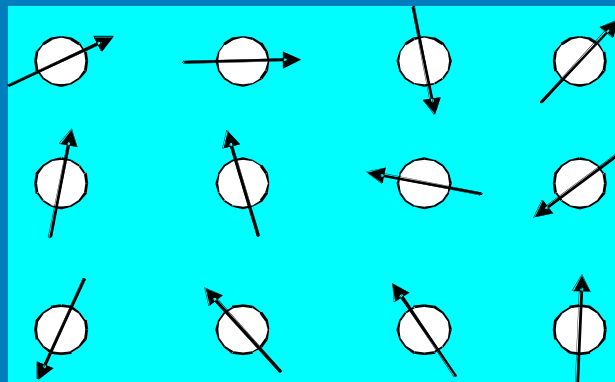
- He:  $1s^2$ .....DM
- Ar:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .....DM
- Ge:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ .....DM
- $Mn^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ .....
- $Gd^{3+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$   
 $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^6 5d^{10} 6s^2$  ....



# PARAMAGNETISMO ATÓMICO

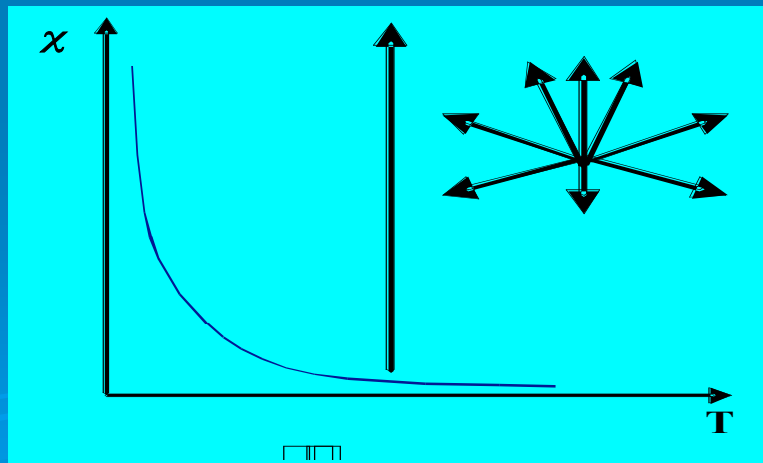
Momentos magnéticos atómicos netos

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_a$$



Para  $T = T$   
 $H = 0$   
 $M = 0$

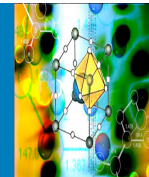
Sin embargo si  
 $H \neq 0$   
 $M \neq 0$



$$\chi = M / H$$

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Distribución de momentos magnéticos atómicos no interactuantes

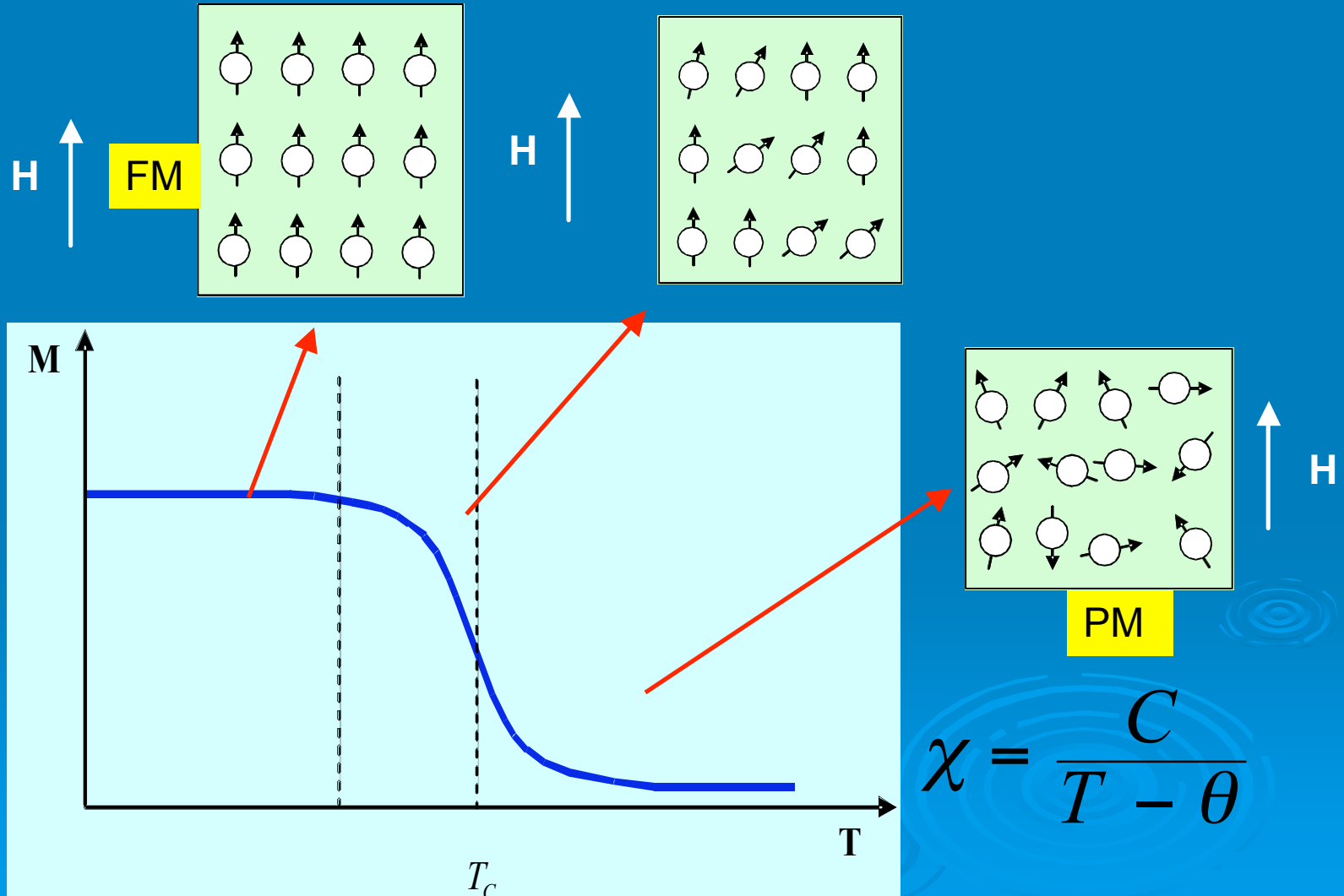
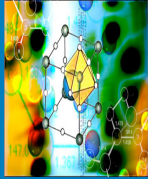


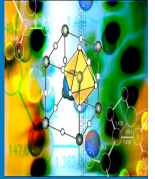
# Ferromagnetismo

- **Condiciones fundamentales:**
  - **i) existencia de momento magnético neto**
  - **li) existencia de interacciones de intercambio**
  - **entre los átomos**

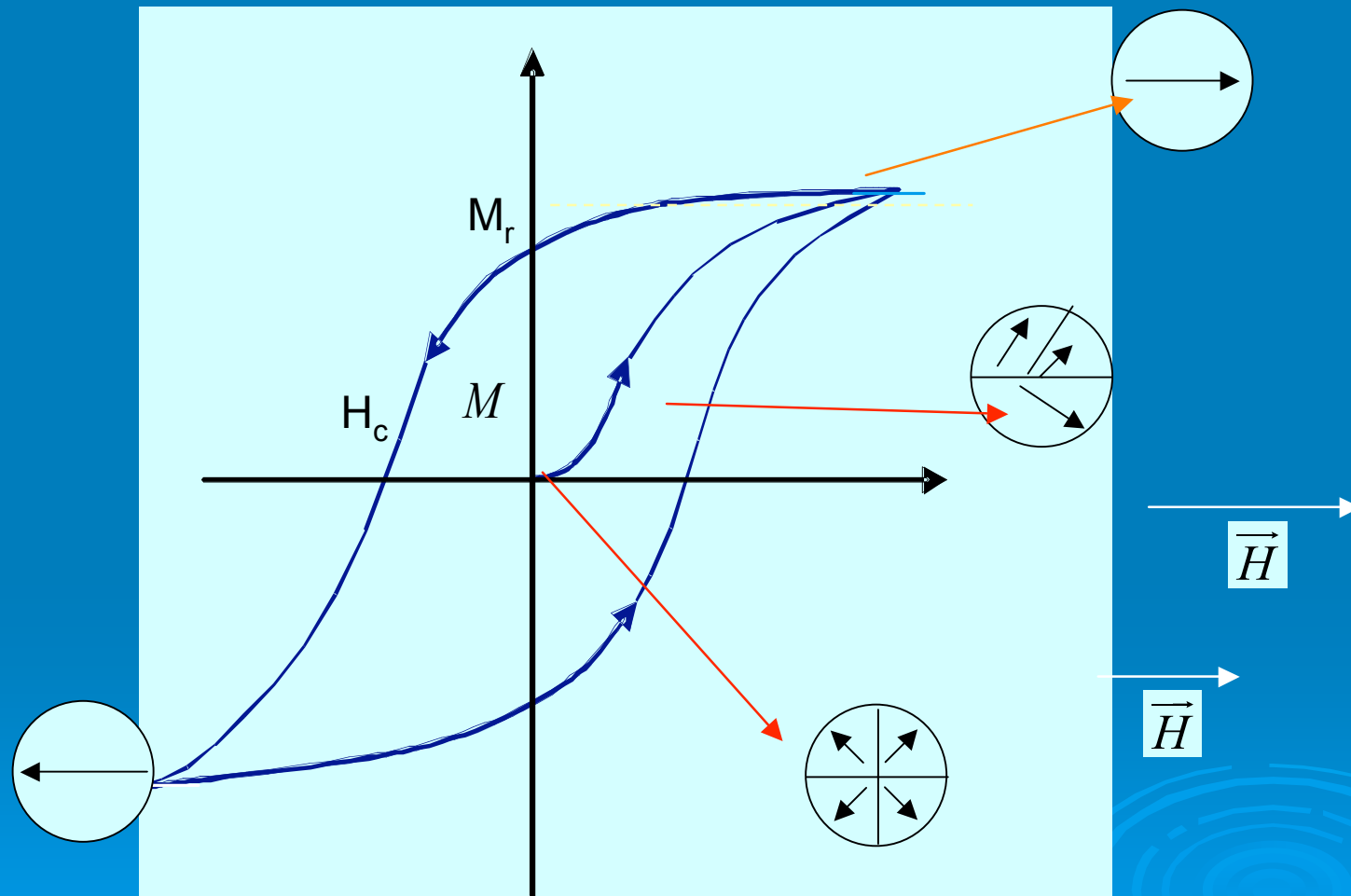
# Magnetización vs Temperatura

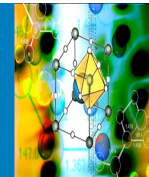
## Ferromagnetismo



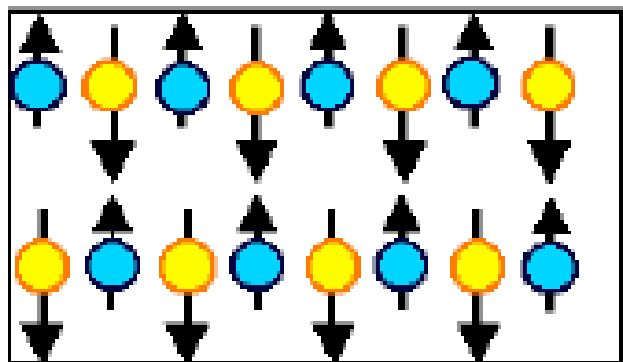


# CICLO DE HISTÉRESIS





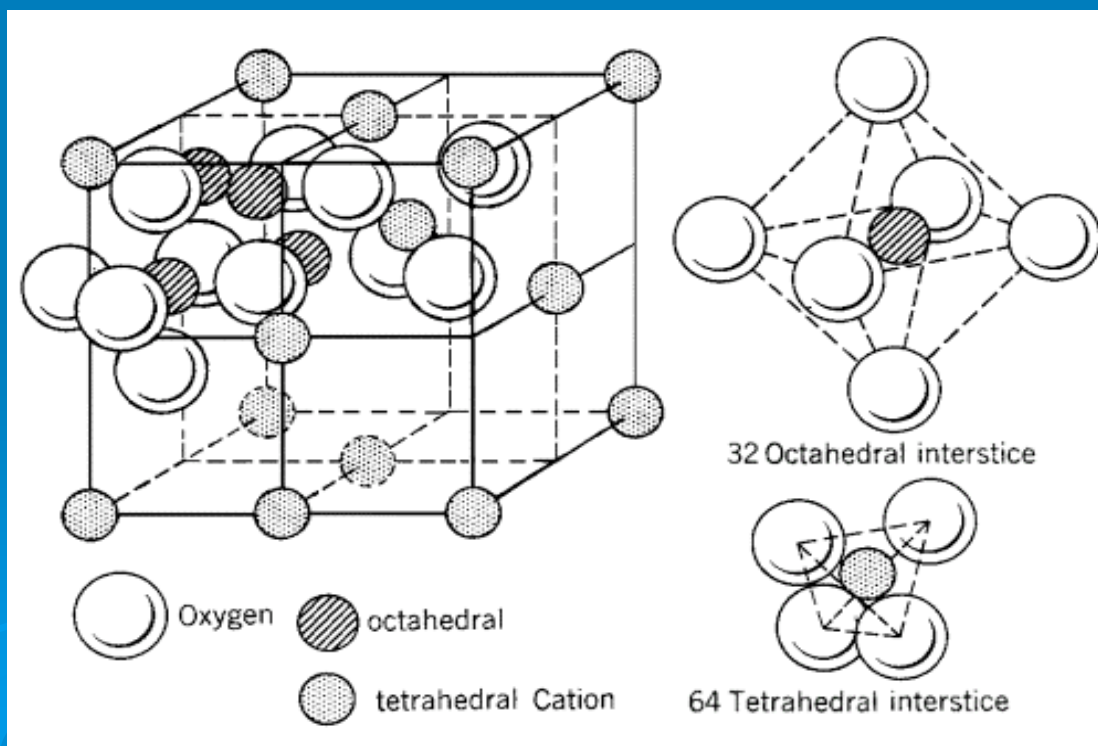
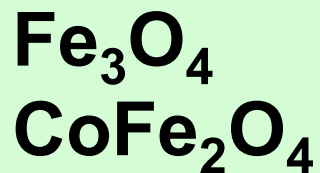
# Ferrimagnetismo $AB_2X_4$



$A^{2+}$  : Ni, Co

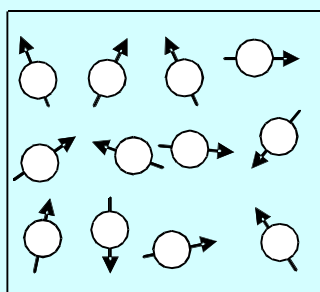
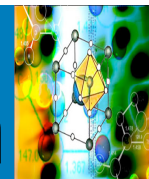
$B^{3+}$  : Cr, Fe

$X^{2-}$  : O





# Magnetismo en cuerpos masivos y en nanopartículas

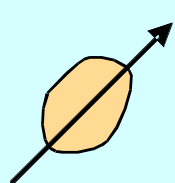
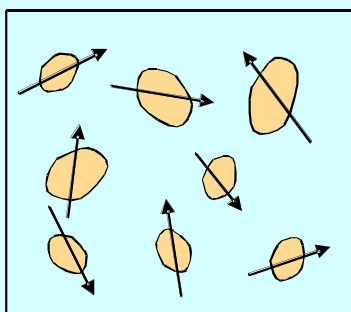


PM



$$\vec{\mu}_a$$

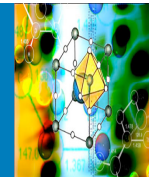
Ente magnético: el átomo



$$\vec{\mu}_p = N_a \vec{\mu}_a$$

Ente magnético:  
la partícula

# Propiedades intrínsecas de las nanopartículas magnéticas.

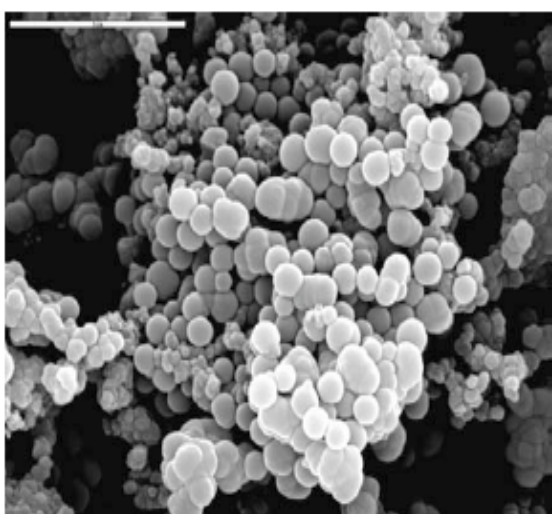


- Distribución de tamaño.
- Superparamagnetismo.
- Efectos del tamaño

Co:  $a = 0.355$  nm  
200 átomos; 1.6 nm  
60 % superf.

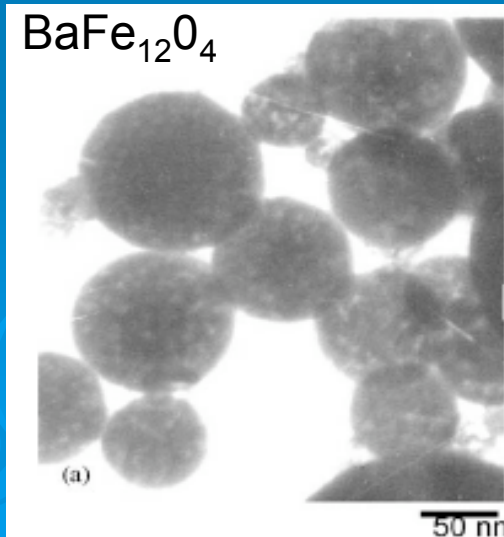
i) aumento del  $H_c$  con  $\uparrow$  de  $t$ .

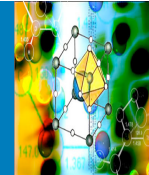
$Fe_2O_3$  ii) disminución de la  $M$  con el  $\uparrow$  de  $t$



Desorden superficial de espín

Rotura de enlaces  
Cambio de coordinación

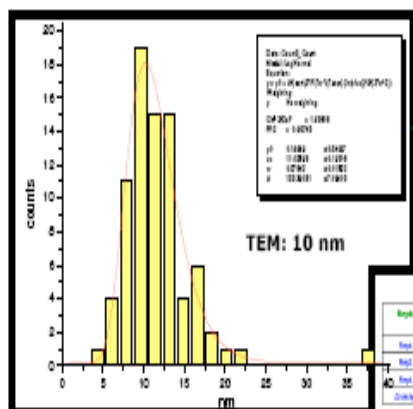




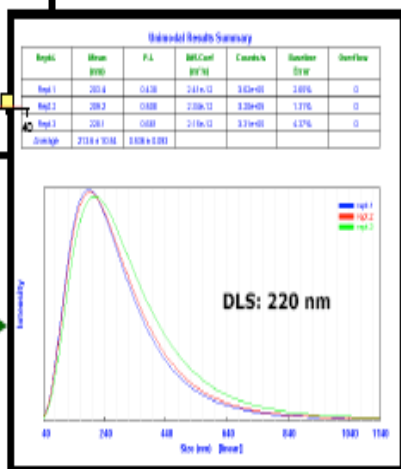
# Distribución de tamaños

$$M(H,T) = \dots$$

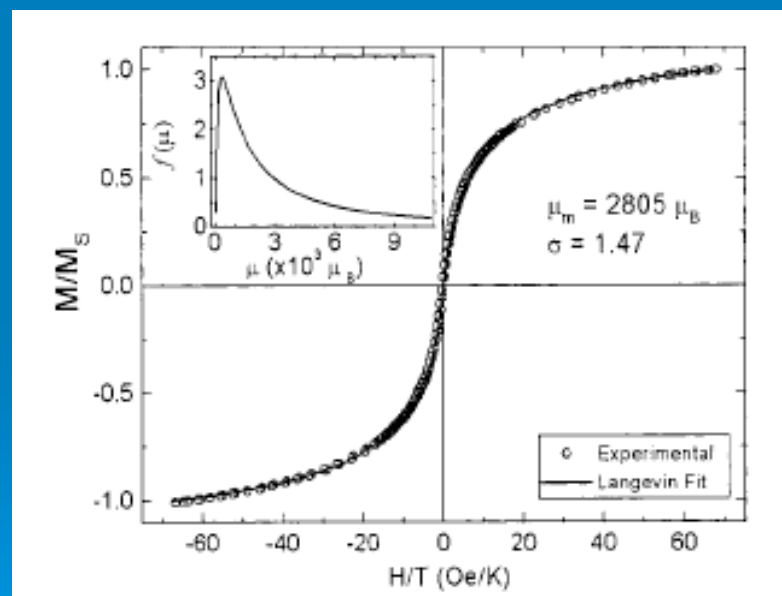
$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\mu}} \exp\left(-\frac{(\ln(\mu/\mu_0))^2}{2\sigma^2}\right)$$



El tamaño de las nanopartículas individuales se obtiene por Microscopía electrónica de alta resolución y por Rayos X

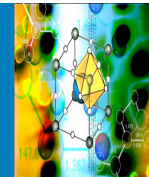


Dynamic Light Scattering y medidas magnéticas determinan el tamaño de agregados

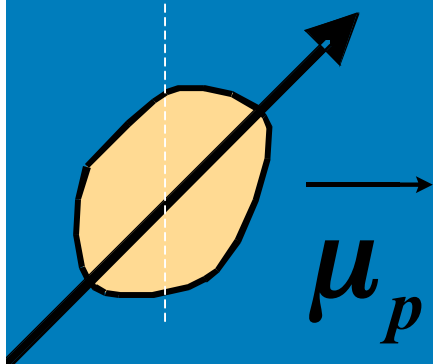


G.Goya et al. JAP (2003)

# Superparamagnetismo



Partícula magnética



$$\mu_p = N_a \mu_a$$

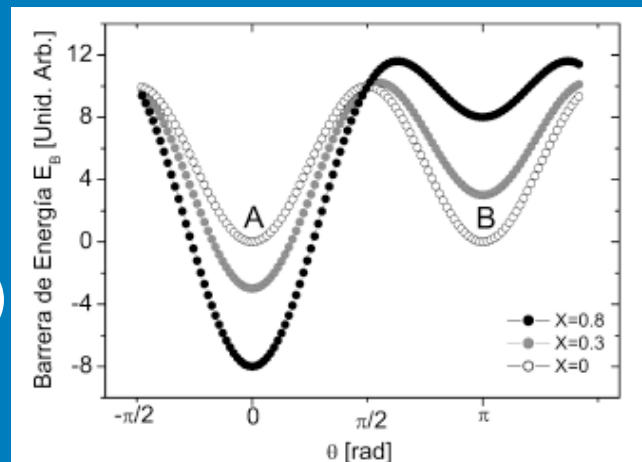
Anisotropía uniaxial  
Campo magnético

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/kT)$$

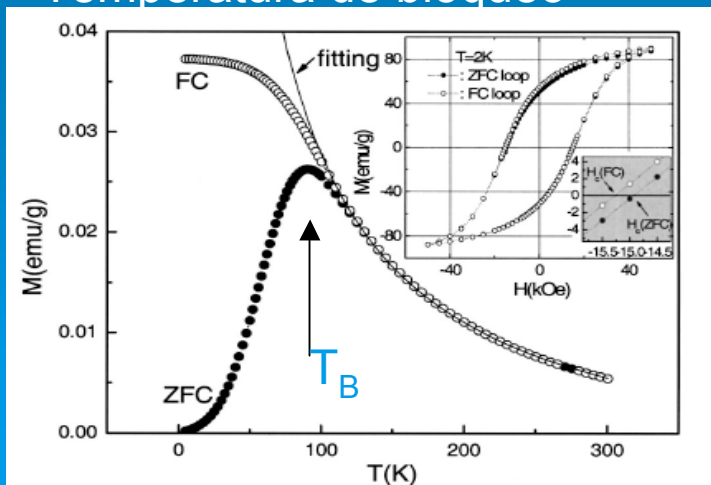
$$E_B = \kappa V$$

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta$$



Barrera de energía

Temperatura de bloqueo



Relación entre  $\tau$  -  $\tau_m$

a) Si  $\tau_m \gg \tau \Rightarrow$  relajación rápida  $\Rightarrow$  PM

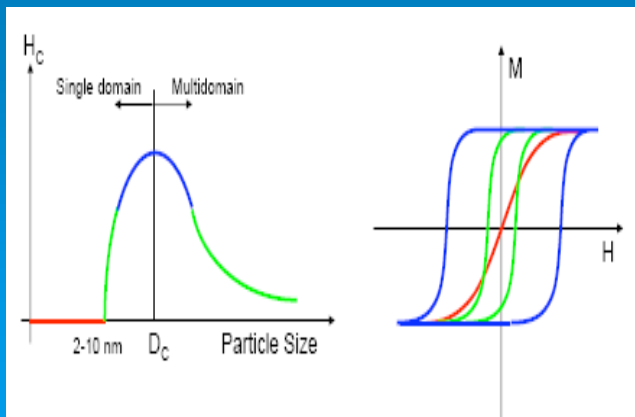
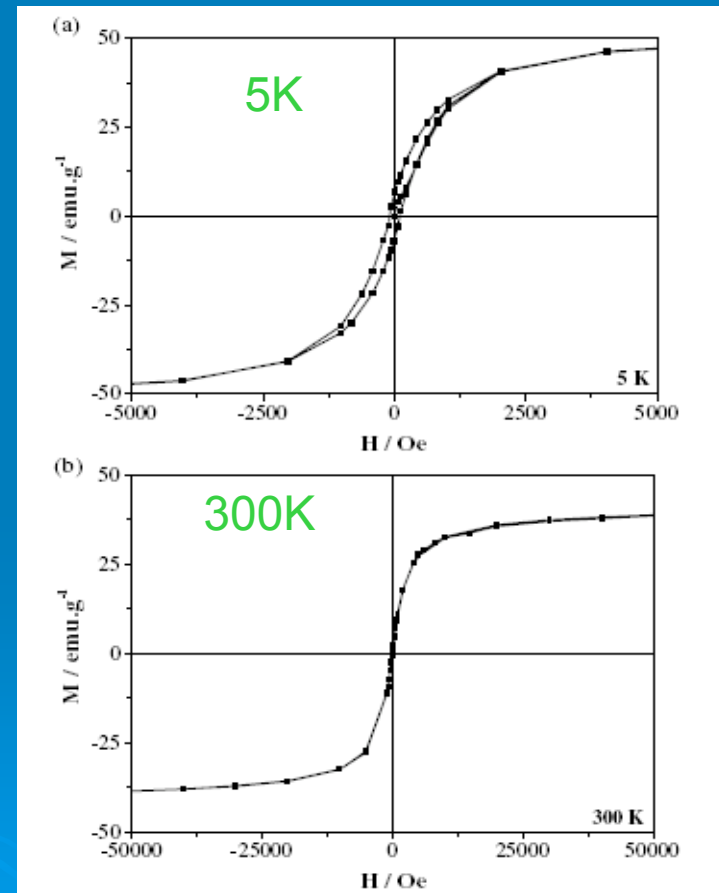
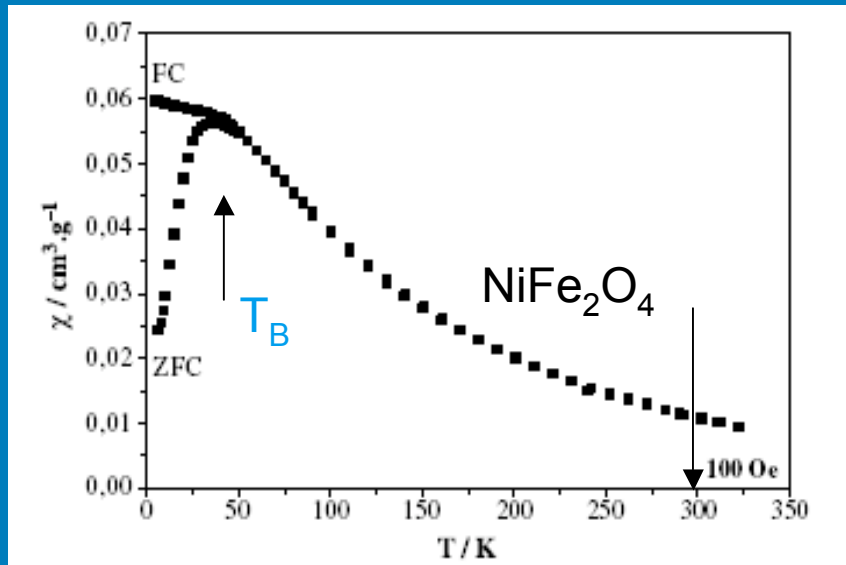
b) Si  $\tau_m \ll \tau \Rightarrow$  Sist. Magn. ord. bloqueo

L.Tung. JAP(2003)  
 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

$$\tau = \tau_m \Rightarrow T_B$$

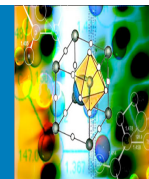
# Regiones ferri y superparamagnéticas

S.Chkoundali et.,al (2004)

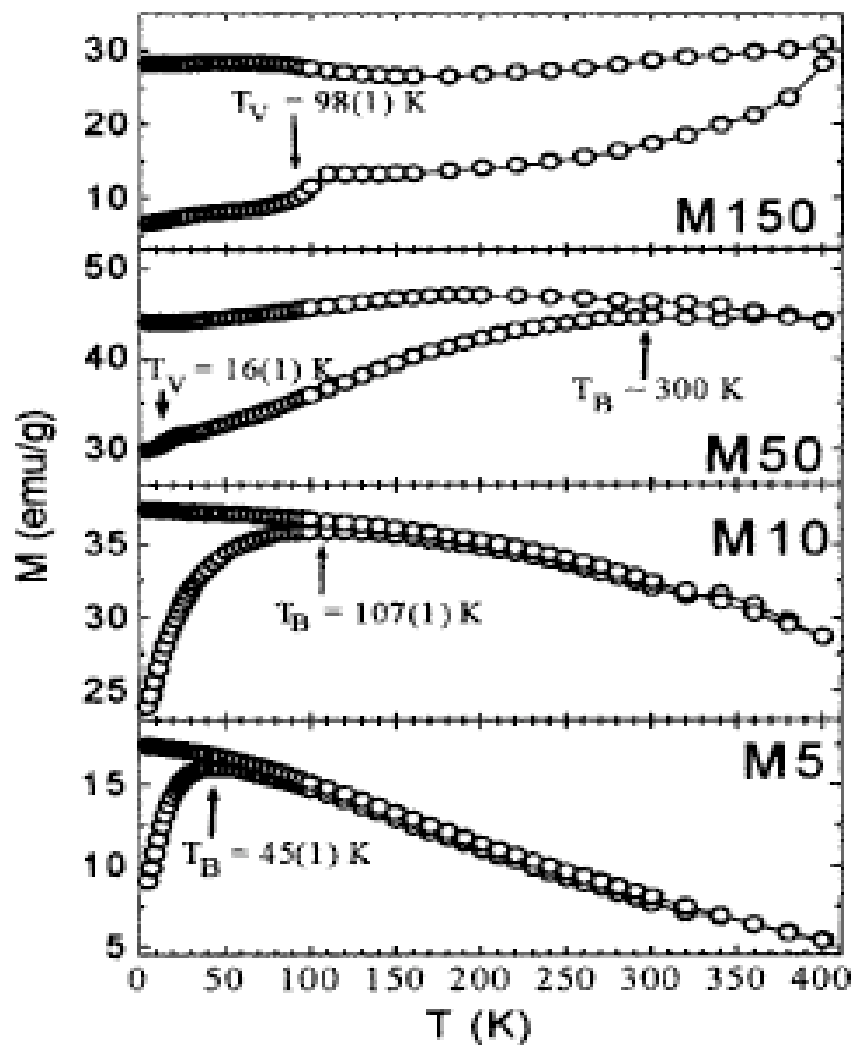


$$D_c = 2 A^{1/2} / M_v$$

# Temperatura de bloqueo vs tamaño de partícula

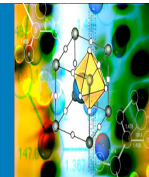


$$T_B = K V / 35k$$



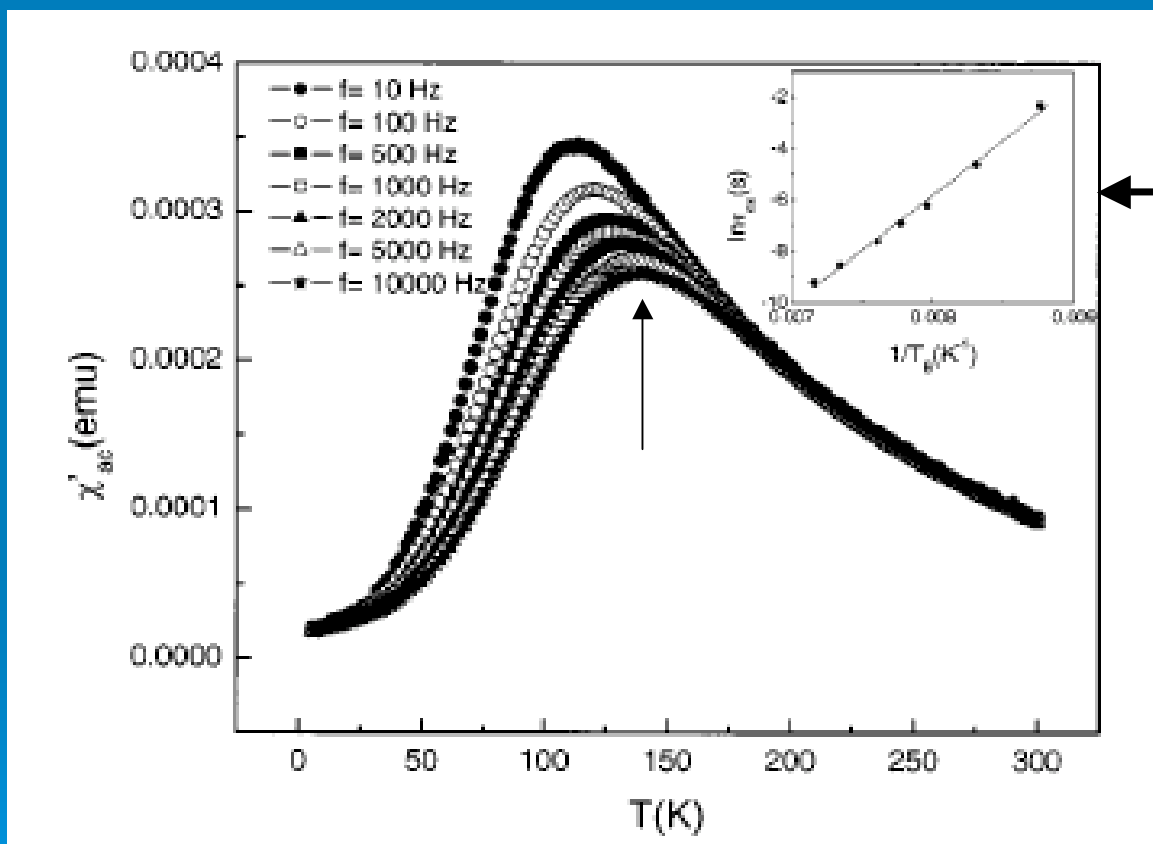
Goya  
JAP (2003)

# Temperatura de bloqueo vs tiempo de relajación

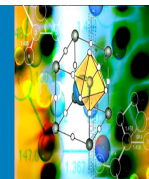


L.Tung. JAP (2003)

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/kT)$$



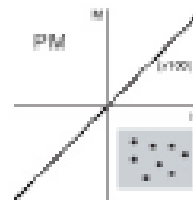
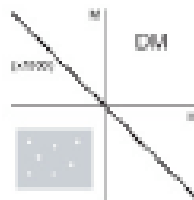
Magnetización-ac vs T



## Comportamiento magnético de la materia

**Diamagnetismo**

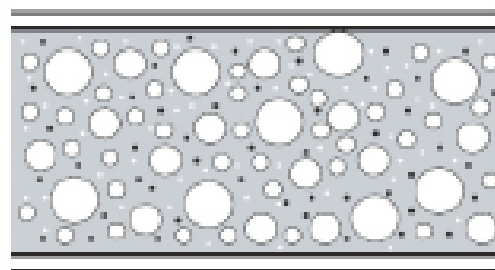
Toda la materia



**Paramagnetismo**

Átomos aislados

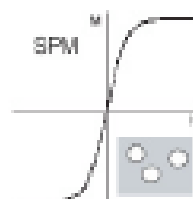
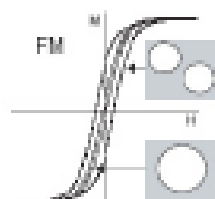
Conducto venoso



*Q.A. Pankhurst et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 36(2003) R167*

**Ferromagnetismo**

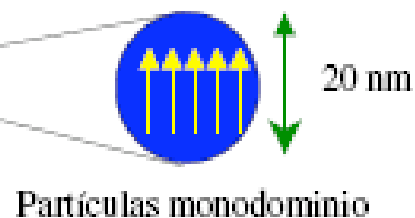
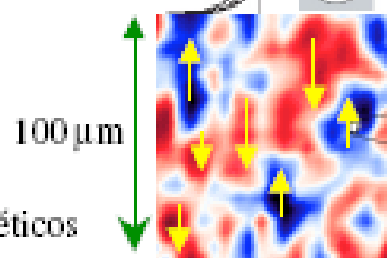
Algunos metales



**Superparamagnetismo**

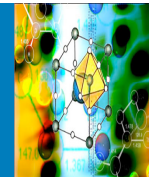
Nanopartículas

Dominios magnéticos



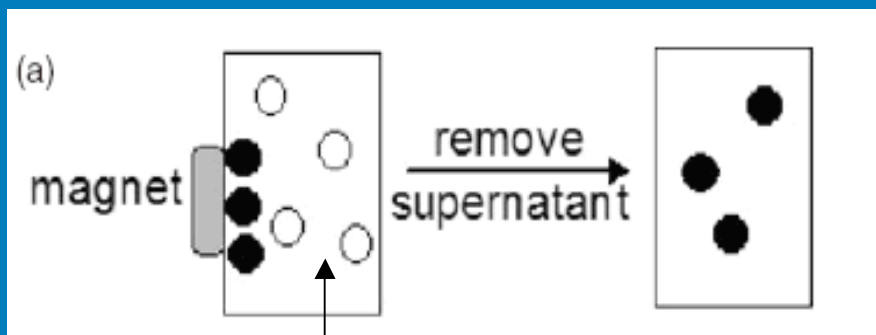
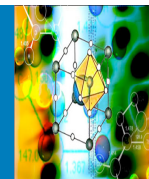


# Aplicaciones Biomédicas de partículas magnéticas



- Separación magnética de un material biológico desde su entorno natural
- Portadores magnéticos de medicinas hacia el lugar enfermo
- Hipertermia o tratamiento térmico localizado de tumores

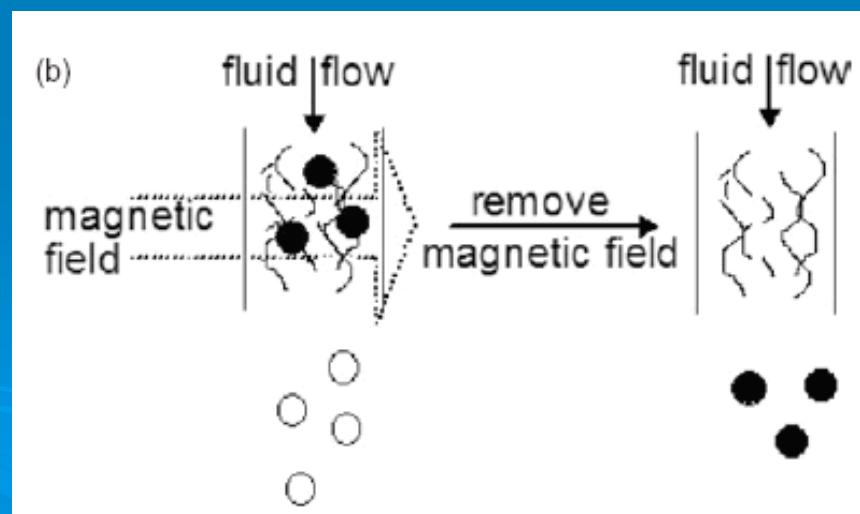
# Separación magnética de un material biológico desde su entorno natural

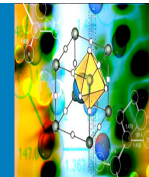


Material no deseado

a) Fijar el elemento biológico con un material magnético

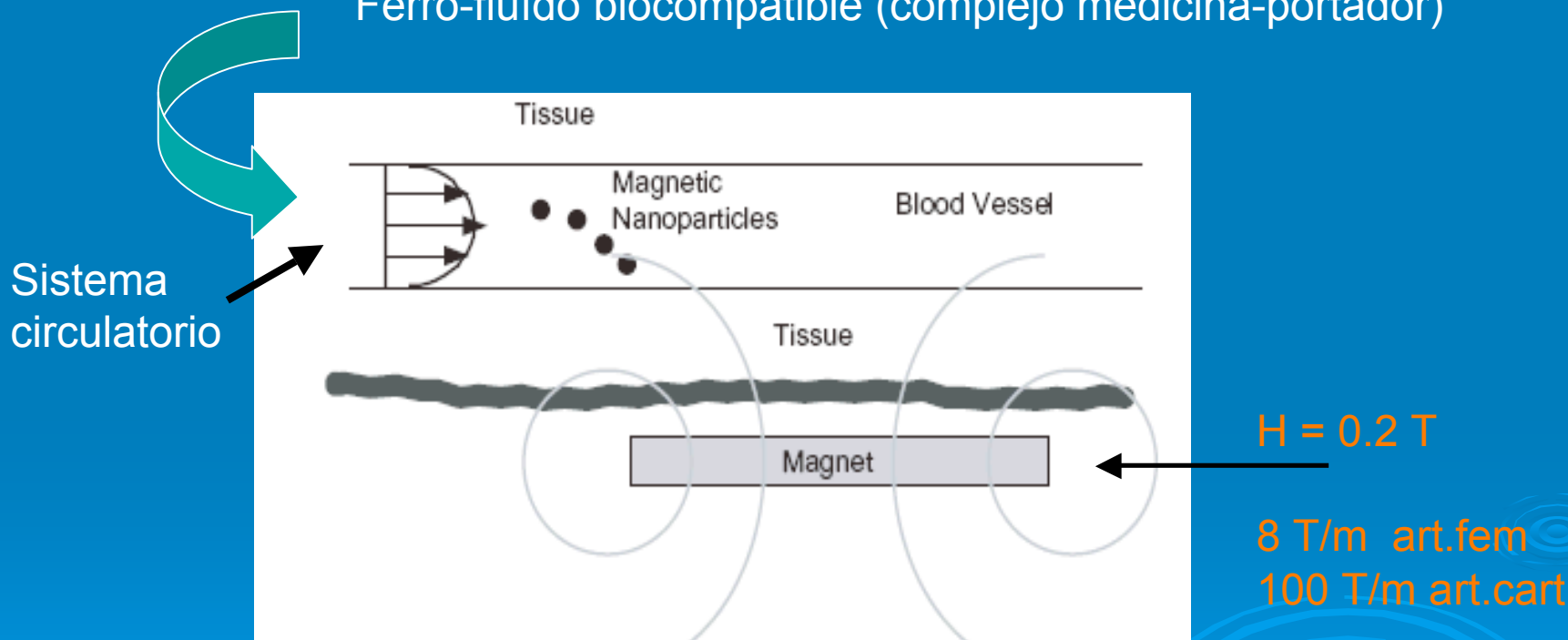
b) Separar ese elemento mediante un fluido





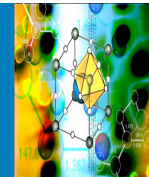
# Portadores magnéticos de medicinas hacia el lugar enfermo

Ferro-fluido biocompatible (complejo medicina-portador)

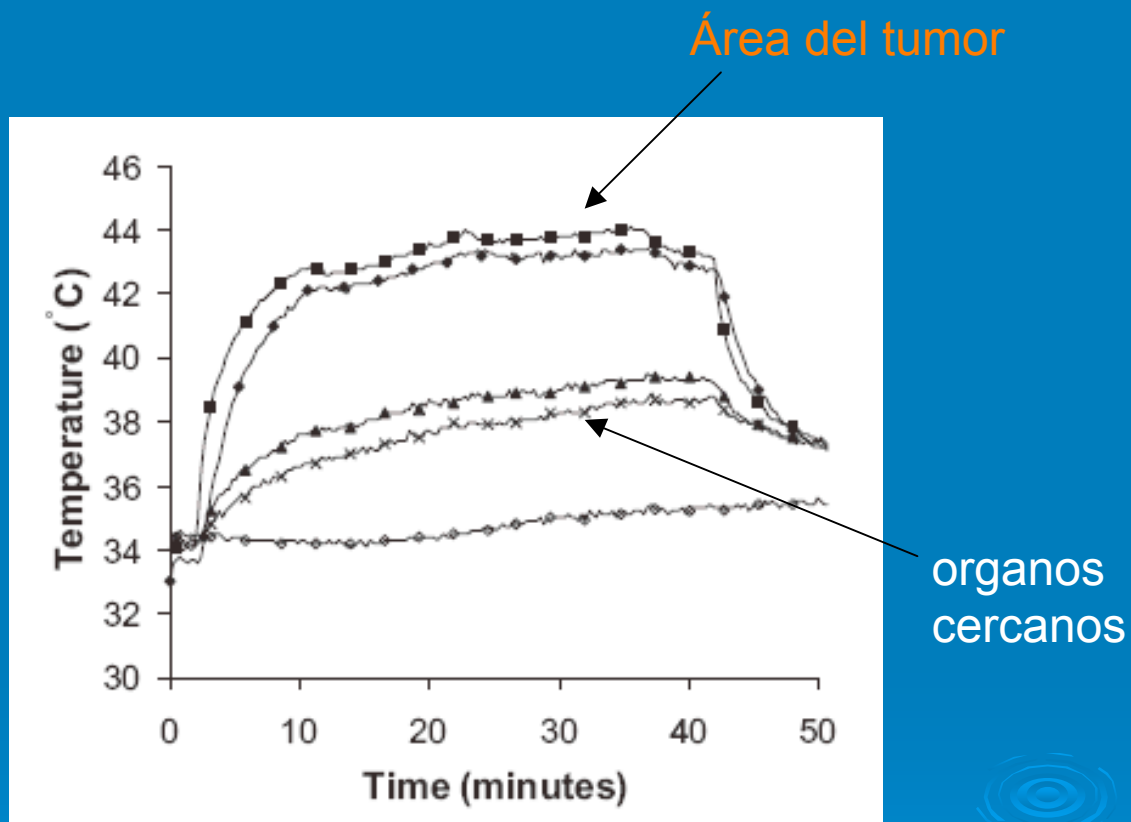
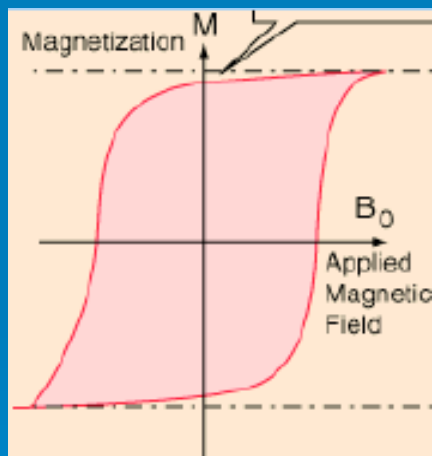


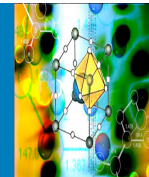
- ETAPAS:**
- inyectar el complejo
  - llevar el complejo al lugar afectado mediante el C.M
  - soltar la medicina mediante actividad enzimática

# Hipertermia o tratamiento térmico localizado de tumores



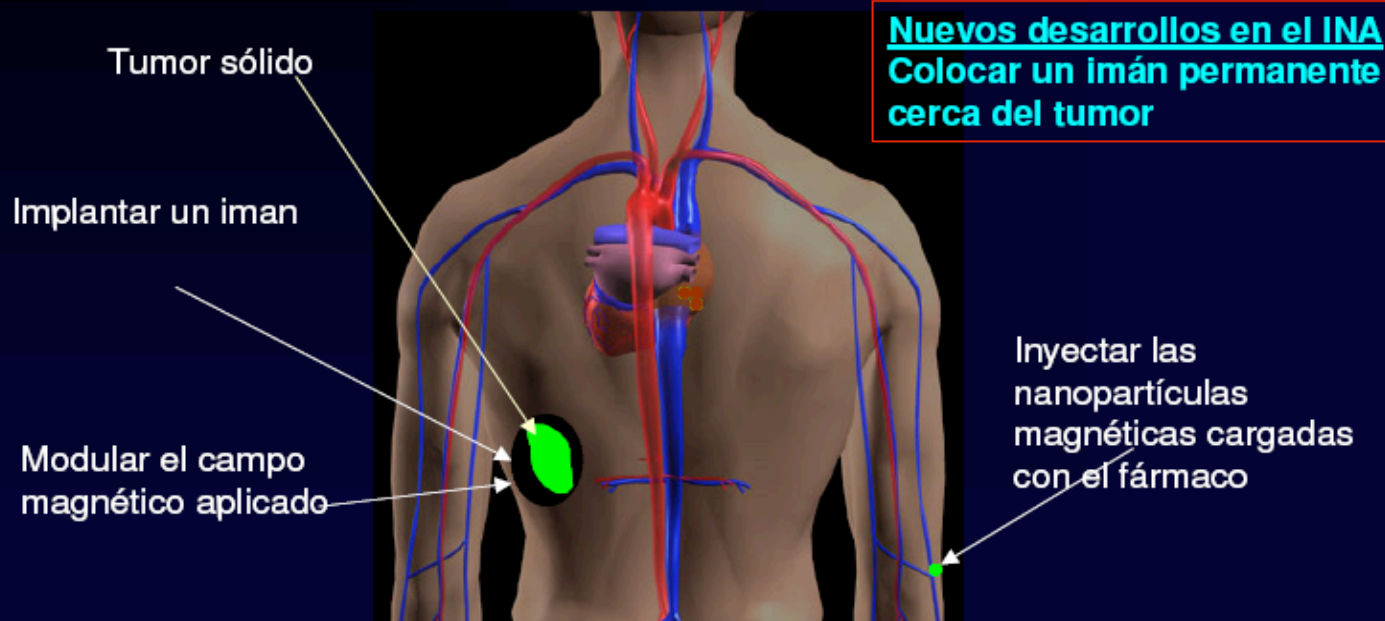
$$P_{FM} = \mu_0 f \oint H dM.$$





# Nanomedicina

## Suministro local de fármacos mediante partículas magnéticas





UNIVERSIDAD  
DE LOS ANDES

**GRACIAS  
POR LA  
ATENCIÓN**

