



Fenómenos magnéticos en nanopartículas de materiales antiferromagnéticos

Carlos Luna Criado¹, Raquel Murillo Ortiz¹, Diana Castañeda Rodríguez¹,
Enrique Díaz Barriga Castro², Raquel Mendoza Reséndez¹

Raquel Mendoza Reséndez¹

¹Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM)

Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)

Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza

Nuevo León, 66455, México

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)

Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No. 140, Saltillo

Coahuila, 25294, México

carlos.lunacd@uanl.edu.mx

Resumen

Los nanomateriales pueden presentar propiedades físicas muy diferentes con respecto a aquellas encontradas en sus análogos macroscópicos. En este trabajo mostraremos cómo las nanopartículas de materiales antiferromagnéticos exhiben comportamientos diferentes al antiferromagnetismo, los cuales tienen un gran potencial para el desarrollo de nuevas tecnologías. Los ejemplos mostrados son resultados originales obtenidos por nuestro grupo de trabajo.

Introducción

El progreso en la comprensión de los fenómenos magnéticos ha sido fundamental para el desarrollo de diversas ramas de la física, como la física médica, la magnetoelectrónica y la física de partículas. También ha sido crucial en el desarrollo e implementación de tecnologías revolucionarias; los

generadores y motores eléctricos; el almacenamiento magnético de información (como discos duros y cintas magnéticas); los sensores, y los selladores magnéticos son solo algunos ejemplos.

La mayoría de los avances más relevantes alcanzados en la física del magnetismo a partir de la segunda mitad del siglo XX han derivado del estudio de materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos con algunas de sus dimensiones en la escala nanométrica (entre 1 y 100 nm) [1]. No obstante, en las últimas décadas ha ido creciendo el interés por el comportamiento magnético de otros tipos de nanomateriales [2,3].

Los materiales antiferromagnéticos (AF) presentan una fenomenología muy rica y sorprendente cuando presentan tamaños de pocos nanómetros. Algunos ejemplos

ilustrativos son los comportamientos superparamagnético, ferromagnético débil y tipo vidrio de espín encontrados en nanopartículas de materiales AF [4,5]. Por otra parte, el acoplamiento magnético de fases AF con fases ferromagnéticas (FM) o similares, da lugar a efectos interfaciales como la anisotropía de intercambio magnético y la magnetorresistencia gigante, que tienen un gran potencial en el desarrollo de válvulas de espín, sensores y grabación magnética [6-8]. En este artículo se revisan algunos aspectos generales del antiferromagnetismo y algunos comportamientos magnéticos de las nanopartículas AF.

¿Qué es el antiferromagnetismo?

El **antiferromagnetismo** es un comportamiento magnético encontrado en ciertos materiales, típicamente óxidos, cloruros o fluoruros de hierro, cobalto, níquel y/o manganeso. El único material constituido por un solo elemento que presenta este tipo de magnetismo es el cromo. El antiferromagnetismo, al igual que el ferrimagnetismo, fue descubierto por Louis Néel (1904-2000), quien fue galardonado en 1970 con el Premio Nobel de Física por estas aportaciones.

Los **materiales antiferromagnéticos** están constituidos por átomos con electrones desapareados cuyos espines les otorgan un momento dipolar magnético neto. Estos momentos magnéticos, en ausencia de un campo, se alinean de forma que los momentos de átomos vecinos apuntan en direcciones opuestas. Este alineamiento, denominado **orden** o **acoplamiento antiferromagnético**, es debido a la **interacción de intercambio** o **canje magnético**. La energía asociada a esta interacción de origen cuántico está descrita por el **operador Hamiltoniano de intercambio de Heisenberg** [9]:

$$\hat{H} = -2J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (1)$$

donde J_{ij} es la constante de canje y \hat{S}_i y \hat{S}_j son los operadores espín de los átomos i y j , respectivamente. En los materiales ferromagnéticos, J_{ij} es mayor que cero, por tanto, esta energía se minimiza cuando los espines son paralelos. En los materiales antiferromagnéticos, J_{ij} es negativa y la interacción de intercambio magnético tiende a alinear antiparalelamente los espines. Consecuentemente, estos materiales presentan dos subredes de espines alineadas antiparalelas. En la figura 1 se muestran tres tipos de configuraciones antiferromagnéticas.

Ante la aplicación de un campo magnético, los momentos atómicos del material AF tienden a orientarse con el campo, imantándose el material con una magnetización proporcional a la intensidad del campo magnético H . Por consiguiente, la **susceptibilidad magnética** χ , que es la relación entre la magnetización M y el campo H , es positiva para un material AF. Una vez removido el campo excitador, estos materiales dejan de estar magnetizados; no presentan una magnetización remanente como los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

La susceptibilidad magnética de los materiales AF depende de la temperatura [10]. Por debajo de una temperatura crítica, llamada **temperatura de Néel** ($T_{Néel}$), que usualmente es menor que la temperatura ambiente, la susceptibilidad magnética χ aumenta según aumenta la temperatura. Esto es debido a que el incremento de la agitación térmica facilita la orientación de los momentos atómicos en la dirección del campo excitador en detrimento de su alineamiento a lo largo de la dirección de ani-

sotropía. No obstante, para temperaturas mayores que $T_{\text{Néel}}$, χ cambia su tendencia pasando a ser inversamente proporcional a la temperatura. Este cambio es debido a que a temperaturas $T > T_{\text{Néel}}$, la energía térmica, que es proporcional a la temperatura, supera a la energía de la interacción de intercambio magnético y los momentos atómicos pierden su orden antiferromagnético, vibrando de forma independiente muchas veces por segundo. Por tanto, a estas temperaturas el material presenta una respuesta **paramagnética**, y χ sigue la ley de Curie-Weiss [10]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2)$$

donde C es la constante de Curie y θ es una constante que depende del material y es negativa para materiales AF.

La figura 2 muestra la dependencia térmica de la susceptibilidad en un material AF (en verde), y es comparada con la esperada en otros tipos de magnetismos (diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo).

Las nanopartículas y los efectos de tamaño finito, de confinamiento cuántico y de superficie

Las partículas nanométricas o nanopartículas son materiales cuyas dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica. Algunos efectos que no tienen una contribución efectiva en las propiedades de los materiales en bulto emergen y ganan importancia en las nanopartículas según se reduce su tamaño.

Al estudiar partes cada vez más pequeñas de un material hasta llegar a los pocos nanómetros se pueden alcanzar tamaños del

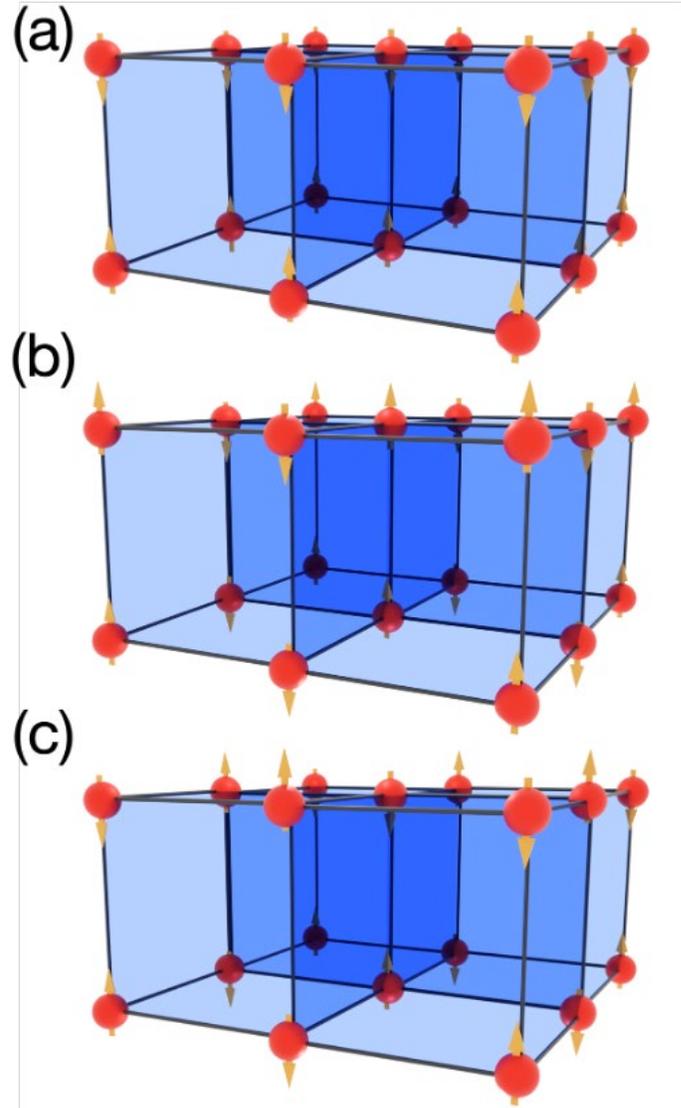


Figura 1. Representación esquemática del orden antiferromagnético en tres configuraciones diferentes de momentos atómicos

orden o menores que una cierta longitud característica asociada a una propiedad física, surgiendo efectos de tamaño finito en esa propiedad, o incluso efectos asociados al confinamiento cuántico de electrones o excitones atrapados en el reducido volumen de la nanopartícula.

Otros efectos que rigen los comportamientos físicos de los nanomateriales son los superficiales. Los átomos en la superficie

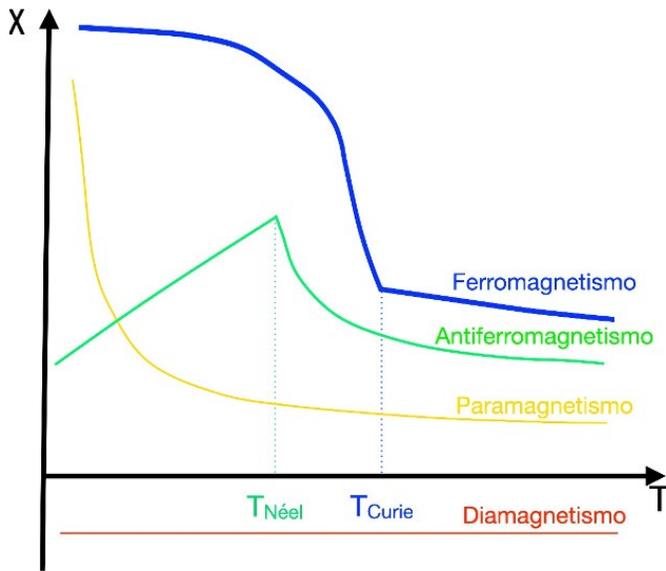


Figura 2. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para los cuatro tipos de magnetismos más comunes: diamagnetismo, paramagnetismo, antiferromagnetismo y ferromagnetismo

de un material tienen menos vecinos que en el volumen (tienen un menor número de coordinación). Por tanto, en la superficie hay menos interacciones entre átomos y las propiedades físicas difieren de las propias del volumen. En un material de dimensiones macroscópicas, la contribución de su superficie a sus propiedades globales es despreciable. No obstante, en las nanopartículas, la relación entre el número de átomos que se encuentran en la superficie y el número total de átomos es significativamente elevado. Así que, para tamaños suficientemente pequeños, las propiedades de la superficie de las nanopartículas predominan sobre las del volumen (figura 3).

Las nanopartículas de los materiales antiferromagnéticos no son antiferromagnéticas

Los efectos de tamaño y de superficie en las nanoestructuras de materiales AF pueden ser profundos y generar propiedades con fuertes dependencias con el tamaño

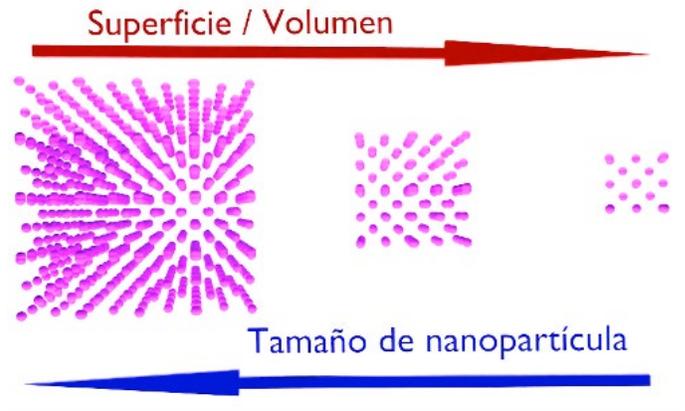


Figura 3. Representación gráfica del efecto del tamaño de partícula en la relación superficie/volumen. Según el tamaño de una nanopartícula disminuye la relación entre el número de átomos en la superficie aumenta en relación con el número total de átomos que constituyen la nanopartícula

y forma de partícula, dando lugar a comportamientos magnéticos muy diferentes al antiferromagnetismo.

Se ha observado que la temperatura de Néel en algunas nanopartículas AF decrece a medida que se reduce el tamaño de nanopartícula. Por ejemplo, Zheng y colaboradores [11] reportaron una temperatura de Néel de 13 K en nanovarillas de diámetros de 2 a 3 nm, y 30 K en nanopartículas de diámetros de 5 nm de CuO, en comparación con la temperatura $T_{Néel} = 229$ K del CuO en bulto. Esta disminución de $T_{Néel}$ es debida a que según va reduciéndose el tamaño de partícula, menos átomos tiene el material y mayor es la relación de átomos que se encuentran en la superficie. Por tanto, la energía total de la interacción de intercambio en el sistema disminuye con el tamaño de partícula, y la energía térmica supera a esta energía a temperaturas cada vez menores, por tanto, $T_{Néel}$ decrece.

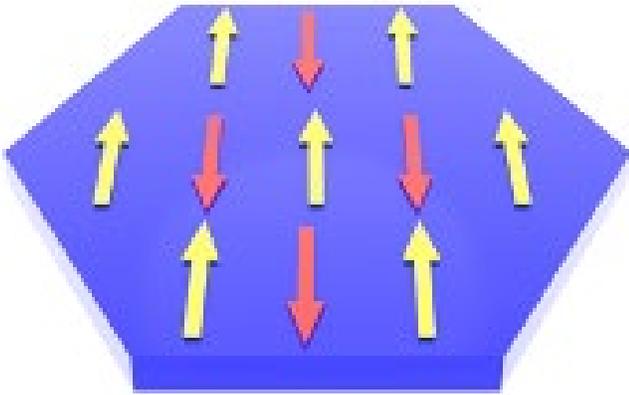


Figura 4. Representación gráfica de la descompensación de espines en una nanopartícula. Se observa que la subred amarilla tiene más espines que la roja

En la superficie de un material AF hay átomos con espines que no llegan a ser compensados por átomos vecinos. En la figura 4 se muestra una representación esquemática de la descompensación de espines producida en la superficie de una nanopartícula. En los materiales de tamaños macroscópicos, la contribución de los espines no compensados en la superficie es ínfima y despreciable, sin embargo, en nanopartículas ultrafinas la mayoría de los átomos se encuentran en la superficie, donde el número de coordinación es menor que en el volumen, y la contribución de los espines no compensados llega a ser predominante. Estos espines proveen a la nanopartícula un momento magnético neto no nulo y un comportamiento similar al ferromagnetismo, presentando las nanopartículas AF histéresis magnética [3]. En la figura 5a se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de akaganeita, un oxihidróxido de hierro antiferromagnético sintetizadas en nuestro laboratorio. Estas nanopartículas presentan histéresis magnética a 2 K (figura 5b). En cambio, presentan una respuesta superparamagnética a 300 K (figura 5b), tal como discutiremos en la siguiente sección.

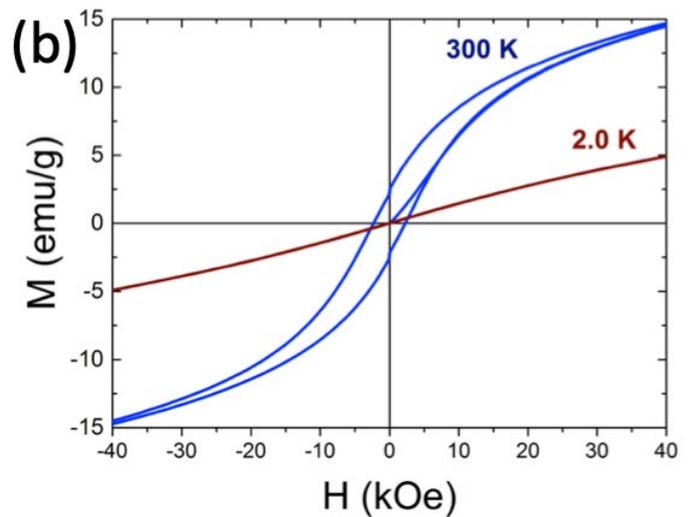
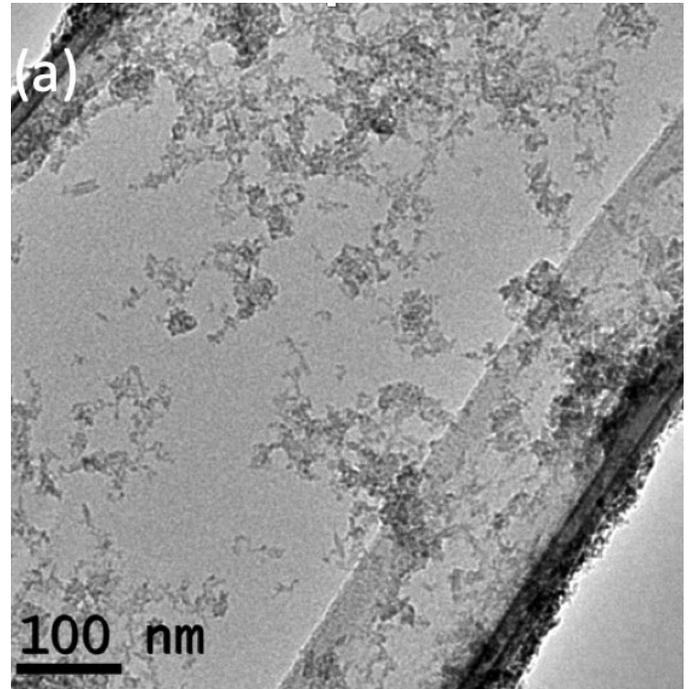


Figura 5a. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de akaganeita. 5b. Curvas de la magnetización de las mismas nanopartículas en función del campo magnético medidas a 300 K y 2 K

Superparamagnetismo en nanopartículas de materiales antiferromagnéticos

En ausencia de campos magnéticos, el momento magnético neto debido a los espines descompensados en una nanopartícula AF tiende a alinearse en una cierta dirección de fácil magnetización determinada por

las fuentes de anisotropía presentes en el material (debidas a la estructura y textura cristalina, la forma de la nanopartícula y/o a efectos de superficie). En una nanopartícula con un solo eje de anisotropía, este momento tiene dos orientaciones estables asociadas a las dos orientaciones que puede tener a lo largo del eje de anisotropía. Por tanto, podemos asociar a la orientación de la magnetización de la nanopartícula un pozo doble de potencial con una barrera de energía, ΔE , representado en la figura 6. A partir de una temperatura crítica, la energía térmica puede superar la barrera de energía, y entonces, los espines no compensados de la nanopartícula oscilan por efectos térmicos entre las dos orientaciones estables, rotando al unísono. En esta situación las nanopartículas AF presentan un comportamiento similar al superparamagnetismo observado en nanopartículas ferromagnéticas y ferrimagnéticas. En el régimen superparamagnético, el material pierde su histéresis magnética. En la figura 5b se observa como la histéresis magnética obtenida a 4 K para las nanopartículas de akaganeita, mencionadas en la sección anterior, se pierde a 300 K.

Efecto cuántico túnel de la magnetización

De acuerdo con la mecánica cuántica, la función de onda de una partícula puede atravesar una barrera de potencial, aunque la partícula tenga una energía menor que la energía de la barrera de energía. Esto conlleva que exista una cierta probabilidad de que la partícula pueda alcanzar estados que son prohibidos en física clásica [12]. Este es uno de los fenómenos cuánticos más interesantes y sorprendentes, conocido como efecto *cuántico túnel*.

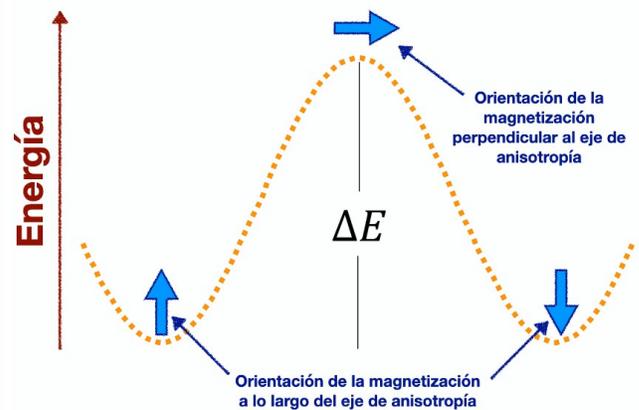


Figura 6. Representación esquemática del pozo doble de potencial y la barrera de energía asociados a las orientaciones de la magnetización de una nanopartícula AF respecto al eje de anisotropía

Las nanopartículas AF tienen una pequeña barrera de energía, por lo que es esperable que, en ausencia de campos magnéticos y a bajas temperaturas (en las que los efectos térmicos son despreciables) la magnetización de nanopartículas AF “salte” espontáneamente de un estado estable al otro por el efecto túnel. Algunos trabajos en las últimas décadas han encontrado indicios de este efecto [13].

Anisotropía de intercambio magnético

En 1956, Meiklejohn y Bean descubrieron que las propiedades magnéticas de los materiales ferromagnéticos (FM) cambian drásticamente al estar en contacto con los materiales antiferromagnéticos, después de realizar tratamientos térmicos en presencia de un campo magnético intenso. Esto induce un nuevo tipo de anisotropía magnética originada por la interacción de canje en la interfase FM/AF, denominada *anisotropía de canje* [7,14,15].

La anisotropía de canje puede inducirse cuando el material (bifásico o multifásico) es enfriado desde una temperatura superior a la temperatura de Néel de la fase AF, en presencia de un campo magnético intenso, a una temperatura menor que $T_{\text{Néel}}$. Generalmente es necesario que la temperatura de Curie de la fase FM, T_{Curie} , sea mayor que $T_{\text{Néel}}$ (figura 7a) [7]. Por tanto, si la anisotropía magnética de la fase AF es suficientemente grande y la muestra es sometida a un proceso de enfriamiento apropiado, la fase AF ejercerá un torque extra microscópico sobre los espines de la fase FM en la interfase magnética. Por consiguiente, el acoplo FM/AF induce la anisotropía de canje. Algunas consecuencias de esta acción de giro son el aumento del campo coercitivo y el desplazamiento de los ciclos de histéresis a lo largo del eje del campo en el sentido opuesto al campo aplicado en el proceso de enfriamiento, lo que indica que la energía requerida para invertir la imanación no es la misma cuando se pasa de un estado de saturación al otro, y viceversa.

Este tipo de anisotropía también puede inducirse en nanopartículas AF puras debido a que, como hemos mencionado anteriormente, la superficie de estas nanoestructuras presenta un comportamiento débilmente ferromagnético a baja temperatura debido a los espines no compensados, mientras que su núcleo tiene las propiedades AF de volumen.

En la figura 8 se puede comparar el ciclo de histéresis de nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) medido a 2 K enfriando la muestra sin campos magnéticos (ESC), con el ciclo medido a la misma temperatura medido después de enfriar la muestra con un campo (EC) de +6 T. Este último aparece

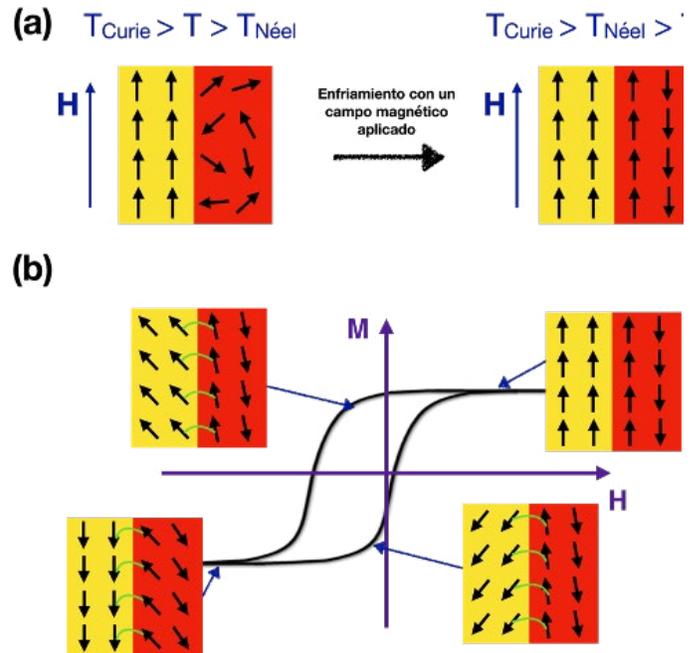


Figura 7a. Representación gráfica del acoplamiento magnético en la interfase FM/AF producida durante un proceso de enfriamiento con campo desde una temperatura mayor que $T_{\text{Néel}}$ hasta una temperatura menor que $T_{\text{Néel}}$. 7b. Representación esquemática del acoplamiento magnético de una fase AF (en rojo) y una FM (en amarilla), y el efecto de este acoplamiento en el ciclo de histéresis del material

desplazado hacia los campos negativos con una mayor coercitividad, debido al acoplamiento entre los momentos magnéticos no compensados en la superficie con los momentos atómicos en el núcleo de la nanopartícula.

Conclusiones

El estudio de los nanomateriales AF nos ofrece la oportunidad de encontrar nuevos fenómenos magnéticos, encontrándose su esclarecimiento en las fronteras del conocimiento actual. De este modo, estos materiales son sistemas ideales para poner a prueba nuestro conocimiento acerca de la física del magnetismo y poder hallar nuevas propiedades físicas que pudieran ser la base de nuevas áreas de investigación y tecnologías.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su apoyo dentro del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT). R. Murillo-Ortiz agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México su apoyo con una beca postdoctoral dentro del programa Estancias Posdoctorales por México 2022.

Referencias

- [1] Hou, Y., Sellmyer, D. J. (Eds.). (2017). *Magnetic nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 978-3-527-34134-4.
- [2] Crespo, P., Litrán, R., Rojas, T. C., Multigner, M., De la Fuente, J. M., Sánchez-López, J. C., García, M. A., Hernando, A., Penadés, S., Fernández, A. (2004). Permanent magnetism, magnetic anisotropy, and hysteresis of thiol-capped gold nanoparticles. *Physical review letters*, 93(8), 087204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.087204>
- [3] Luna, C., Ilyn, M., Vega, V., Prida, V. M., González, J., & Mendoza-Reséndez, R. (2014). Size distribution and frustrated antiferromagnetic coupling effects on the magnetic behavior of ultrafine akaganéite (\square -FeOOH) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 21128-21139. <https://doi.org/10.1021/jp5048634>.
- [4] Kodama, R. H., Makhlof, S. A., Berkowitz, A. E. (1997). Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles. *Physical Review Letters*, 79(7), 1393. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1393>.
- [5] Tiwari, S. D., Rajeev, K. P. (2005). Signatures of spin-glass freezing in NiO nanoparticles. *Physical Review B*, 72(10), 104433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104433>.
- [6] Skumryev, V., Stoyanov, S., Zhang, Y., Hadjipanayis, G., Givord, D., Nogués, J. (2003). Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*, 423(6942), 850-853. <https://doi.org/10.1038/nature01687>.
- [7] Nogués, J., Sort, J., Langlais, V., Skumryev, V., Suriñach, S., Muñoz, J. S., Baró, M. D. (2005). Exchange bias in nanostructures. *Physics reports*, 422(3), 65-117. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.004>.
- [8] Bhanuchandar, S., Vinothkumar, G., Arunkumar, P., Sribalaji, M., Keshri, A. K., Babu, K. S. (2019). Controlled growth of Ni/NiO composite nanoparticles and its influence on exchange anisotropy and spin glass features. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 256-265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.330>.
- [9] Mohn, P. (2005). *Magnetism in the Solid State: An Introduction*: 134 (1er ed. 2003. Corr. 2a impresión 2005). Springer. ISBN: 978-3-540-29384-2.
- [10] Cullity, B. D. and Graham, C. D. (2010). *Introduction to Magnetic Materials (English Edition)* (2nd ed.). Wiley IEEE Press. ISBN: 978-0471477419.

- [11] Zheng, X. G., Xu, C. N., Nishikubo, K., Nishiyama, K., Higemoto, W., Moon, W. J., Tanaka, E., Otabe, E. S. (2005). Finite-size effect on Néel temperature in antiferromagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, 72(1). <https://doi.org/10.1103/physrevb.72.014464>.
- [12] Eisberg, R., & Resnick, R. (1994). *Física Cuántica*, Limusa. ISBN: 968-18-0419-8.
- [13] Barbara, B., Sampaio, L. C., Wegrowe, J. E., Ratnam, B. A., Marchand, A., Paulsen, C., Novak, M. A., Tholence, J. L., Uehara, M., Fruchart, D. (1993). Quantum tunneling in magnetic systems of various sizes. *Journal of applied physics*, 73(10), 6703-6708.
- [14] Meiklejohn, W. H., & Bean, C. P. (1956). New magnetic anisotropy. *Physical review*, 102(5), 1413.
- [15] Meiklejohn, W. H., & Bean, C. P. (1957). New magnetic anisotropy. *Physical Review*, 105(3), 904.