

Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones

Rodolfo D Sánchez y Roberto D Zysler

Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica

En 1600, bajo el reinado de Elizabeth I, cuando en Londres se podían apreciar las obras de Shakespeare y la peste bubónica ocasionaba desmanes en la población citadina, un médico y físico inglés, William Gilbert, publicó un tratado de magnetismo conocido como De Magnete.

En sus seis tomos escritos en latín, se describían aspectos sobre el fenómeno magnético y se enunciaba la hipótesis de que el centro de la Tierra era un gran imán. Este centro genera un 'campo magnético' que es capaz de orientar la aguja imantada de una brújula. No sabemos cuán motivados estaban los estudios de William Gilbert por aplicaciones tecnológicas, pero concretamente dio una explicación cabal al funcionamiento del compás para la navegación. Si bien chinos, árabes y el mismo Colón lo habían utilizado anteriormente, la razón de su funcionamiento y por qué su aguja no apuntaba hacia el norte geográfico

no tenían todavía una respuesta clara. Las consecuencias de sus estudios sistemáticos, los primeros que podríamos llamar científicos en el área de magnetismo, permitirían años más tarde que los marinos se internasen mar adentro con mayor tranquilidad y poder seguir, por ejemplo, una ruta sin perder el rumbo por inclemencias del tiempo y sin la necesidad de ver las estrellas para orientarse. Este avance tecnológico le sirvió a Inglaterra para iniciar una etapa de navegación transatlántica que le permitió la conquista de América del Norte con sus consecuentes beneficios económicos. También sabemos que las investigacio-

nes de Gilbert, médico y físico londinense, sirvieron de base para los trabajos de otros gigantes como Newton, Halley, Gauss y Oersted.

Cuatrocientos años después siguen surgiendo aplicaciones en las que el magnetismo cumple un papel importante. Una de esas áreas es la fabricación y estudio de materiales magnéticos y nanoestructurados. Para fabricar estos últimos es necesario manipular objetos del tamaño de los átomos, las moléculas o los agrupamientos de moléculas; aquellos cuya longitud va desde 1 hasta los 100 nanómetros (nm). La finalidad es crear materiales para dispositivos y sistemas con nuevas propiedades que permitan funciones específicas que emulen, o no, a la naturaleza. Para hacernos una imagen de los tamaños involucrados, usaremos como referencia el diámetro de un cabello humano que es de aproximadamente 10.000nm. La molécula de agua mide alrededor de 1nm y el espesor de una película delgada y el tamaño de una nanopartícula van desde unos pocos nm a algunas decenas de nm. Si asignamos al diámetro de un cabello humano las dimensiones de una cancha de fútbol, un nanómetro correspondería a una moneda de cinco centavos.

Las nuevas propiedades que se observan en los sistemas creados con herramientas y técnicas nanométricas no se pueden predecir por lo general a partir del material a gran escala. Fenómenos como confinamiento por tamaño, predominio de las interfaces (o superficies) y los efectos de la física cuántica dominan solo en la escala nanométrica. Una vez en control del tamaño del sistema se pueden intensificar las nuevas propiedades del material y se abre el camino para aplicaciones en dispositivos novedosos. En el caso de los materiales magnéticos, fenómenos nuevos como la 'magnetorresistencia gigante' (ver recuadro 'Electrónica del espín (espintrónica)') o los sistemas con alta densidad de información, o bien el avance en la tecnología de imanes permanentes gracias a los sistemas de nanopartículas, constituyen todos propiedades nuevas que surgen a esta escala. La unión de la investigación en el conocimiento básico de la física de los materiales y la investigación aplicada en el diseño de dispositivos abren la puerta a estas aplicaciones. Dentro de este marco, haremos un breve paseo por algunos temas sobre nanoestructuras magnéticas que se están estudiando y desarrollando en nuestro país y en el mundo.

Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas de diversos materiales han sido sistemas ampliamente estudiados durante varias décadas. Tomemos, por ejemplo, los materiales ferromagnéticos. En ellos cada campo magnético de origen atómico es producido por un dipolo o un



Portada del libro de William Gilbert, *De Magnete* de la edición de 1628.

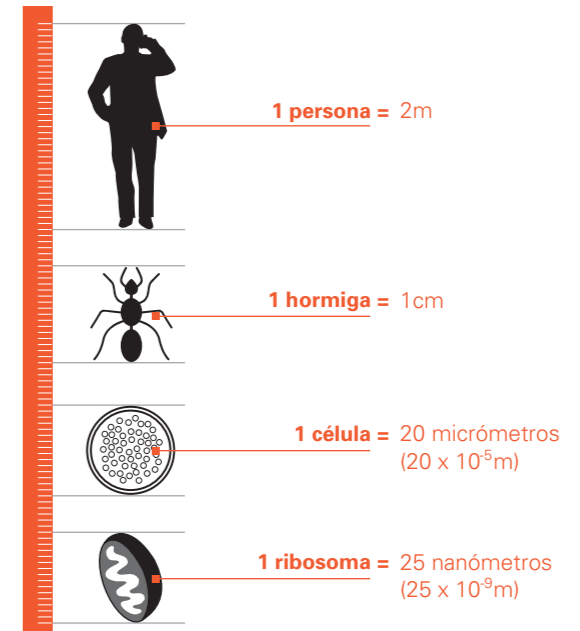
momento magnético y cada uno está ordenado con los otros, o sea, todos permanecen perfectamente orientados y unidos por una fuerza cohesiva. A la energía involucrada en este proceso los físicos la llamamos 'energía de intercambio'.

Si queremos cambiar la dirección de uno de los dipolos, los restantes tratarán de mantenerlo en su posición. Una imagen análoga es la de la tradicional cerca de madera con muchas tablas verticales unidas

¿Qué es el nanómetro?

1 nanómetro = 1 mil-millonésima parte del metro (10⁻⁹m)

1 nanómetro cúbico = 260 átomos de carbono



Conceptos básicos

¿Qué es un campo magnético?

Una de las ideas fundamentales en magnetismo es la de campo magnético. La experiencia más familiar que tenemos de su existencia es lo que ocurre en una brújula. Una pequeña aguja imanada, suspendida desde su centro, es capaz de orientarse en la dirección de un campo magnético, en este caso es el producido por el centro de la Tierra compuesto fundamentalmente de hierro y níquel que son materiales ferromagnéticos. Otro efecto que puede observarse de un campo magnético se da cuando usamos un imán para atraer agujas o tornillos. El material magnético (tornillos de hierro o agujas) es

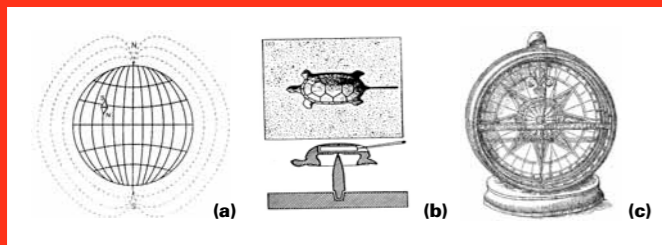


Figura 1. (a) Esquema de la Tierra y de las líneas de campo magnético que salen de un polo y entran en otro. El campo magnético producido por la Tierra es de aproximadamente 1/3 de Oe. La flecha interna representa la aguja imanada de una brújula. (b) Antigua brújula china con forma de tortuga con una cola magnética. (c) Compás magnético del siglo XVII ampliamente utilizado en la navegación.

atraído por la presencia del campo del imán permanente. Otro ejemplo que podemos considerar es el de un cable conductor, por el cual circula una corriente continua, y es atraído por la presencia de un campo magnético. Este fenómeno fue explicado por Oersted en 1819, aunque en 1600 Gilbert ya tenía una sospecha de la conexión entre la electricidad y el magnetismo. Un hecho similar ocurre también con una carga eléctrica que viaja por el espacio y por acción del campo magnético su trayectoria se curva. Este último fenómeno es el que suele usarse en forma controlada para enfocar un haz de electrones en un microscopio electrónico, donde las lentes magnéticas actúan como lo hace una lupa o una lente con la luz. Como resumen, podemos decir que un campo magnético produce una fuerza sobre un conductor por el cual circula corriente o sobre un imán permanente.

¿Qué es la magnetización y qué es un ciclo de histéresis?

En un material compuesto por átomos magnéticos cada uno de ellos contiene o es responsable de que existan pequeños imanes o dipolos que suelen llamarse 'momentos magnéticos' (el prefijo 'di' viene por la existencia de ambos polos, el norte y el sur). La magnetización (M) es el resultado de sumar la contribución o proyección de todos los pequeños momentos magnéticos en la dirección donde se aplica un campo magnético y que hay en un gramo o en un volumen fijo del material. Esto permite comparar la magnetización de los diferentes materiales entre sí. Para poder cuantificar la magnetización de los materiales magnéticos, existen diversos tipos de aparatos que se denominan magnetómetros. Estos equipos permiten variar el campo magnético e ir tomando simultáneamente un valor de la magnetización a través de un sensor especializado. En un material ferromagnético los momentos se encuentran alineados aunque no haya campo magnético. Esto se debe a una fuerza de origen microscópico denominada interacción de intercambio.

Por otro lado, un dipolo ubicado en la superficie de la partícula tiene menos vecinos, sufre menos la cooperación entre dipolos que uno interno y se ve más libre para cambiar de orientación. Entonces, al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la relación superficie a volumen, y decrece la cantidad de dipolos ordenados en la misma dirección. Esto quiere decir que la magnetización total del material, que mide la suma de los dipolos orientados en la misma dirección, también decrece (ver recuadro 'Conceptos básicos'). En síntesis, la superficie suele ser menos magnética que el centro de la partícula. En la figura I del recuadro 'La dependencia del tamaño sobre la magnetización y el campo coercitivo', se puede apreciar cómo la magnetización de un gramo de material disminuye notablemente al disminuir el tamaño de las partículas. La superficie es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula promedio, mientras que el volumen es proporcional al cubo de este. El cociente superficie/volumen, deberá ser entonces proporcional a la inversa del diámetro de la partícula si hay efecto

Un ejemplo de un experimento de magnetización sobre un material ferromagnético puede observarse en la figura II; esta es una especie de huella digital del material magnético que se conoce como ciclo de histéresis o lazo de histéresis, siguiendo una secuencia de valores de campos magnéticos positivos y negativos (en una dirección y en otra).

Dominios magnéticos y paredes de dominio

Antes de aplicar un campo magnético (1 en la figura II) se observa una magnetización nula. Esto se debe a que el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos queda confinado a pequeñas regiones llamadas dominios magnéticos y estos tienen una distribución alternada de la orientación. Esto ocurre para disminuir la energía magnetostática. En otras palabras, el material trata de no originar líneas de campo magnético fuera de él. Al aumentar el campo, la magnetización aumenta porque los dominios se orientan en la dirección de este, hasta llegar a (2) donde se formó un monodominio magnético (todos los momentos apuntando en la misma dirección) y se dice que el material alcanzó su magnetización de saturación. Al

de contribución superficial. En la figura queda claramente demostrado el efecto superficial sobre la magnetización de las partículas. Esto indica que si queremos fabricar un imán con pequeñas partículas, estas no pueden ser demasiado pequeñas porque si no tendríamos poca magnetización para la fuerza en el imán.

Otra de las propiedades físicas interesantes que presentan las nanopartículas magnéticas es que su 'campo coercitivo', el campo magnético externo necesario para anular su magnetización (ver recuadro 'Conceptos básicos -H_c-'), tiene una fuerte dependencia con el tamaño. En la figura II del recuadro 'La dependencia del tamaño sobre la magnetización y el campo coercitivo' mostramos la curva del campo coercitivo en función del diámetro medio de las partículas.

El campo coercitivo es una variable importante para fabricar imanes dado que un tamaño óptimo de partícula es aquel con mayor H_c (además de una alta magnetización). Las últimas investigaciones muestran que hay un esfuerzo importante para tratar de comprender

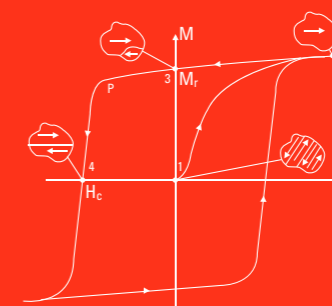


Figura II. Ciclo de histéresis, respuesta de la magnetización (M) de un material ferromagnético con el campo magnético (H). El área encerrada por la curva es el 'producto de energía' es muy importante en la fabricación de imanes.

anular el campo magnético, M llega a su valor de remanencia (M_r en 3). Al aumentar H en el sentido opuesto, se llega a un valor que se llama campo coercitivo (H_c) donde M se hace nula (4). A partir de aquí se continúa aumentando H hasta llegar al máximo valor negativo de M y al ir hasta y luego se vuelve ir hasta el máximo valor positivo de campo de tal forma de cerrar el ciclo magnético, llamándose al área encerrada curva de histéresis (no vuelve por el mismo camino). El tamaño de los dominios magnéticos puede ir desde un micrómetro hasta unas décimas

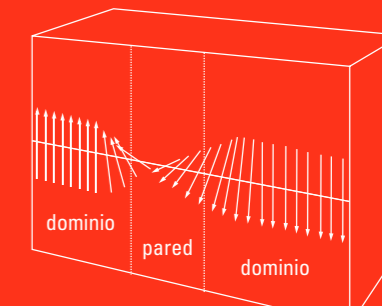


Figura III. Esquema de una pared de dominio magnético. Las flechas indican los momentos magnéticos.

de milímetro. Estos tamaños van a depender de la naturaleza del material y de la historia magnética a la que fue sometido. Las regiones que separan los dominios con diferentes orientaciones de sus momentos magnéticos se denominan paredes de dominios y el largo (o número de momentos involucrados en la rotación) depende de una competencia entre la energía por anisotropía (eje donde M prefiere estar sin importar la orientación del momento) y la energía de intercambio (interacción microscópica entre los momentos magnéticos que trata de colocarlos a todos con la misma orientación).

cómo es el papel que juegan las interacciones entre partículas. Sabemos que los dipolos tratarán de encontrar un arreglo en sus orientaciones de forma tal de minimizar la energía contenida en el campo magnético.

Ahora que ya sabemos cómo son algunos de los comportamientos magnéticos de pequeñas partículas o cristales veremos algunas aplicaciones y formas en que se pueden acomodar formando estructuras nanométricas. Como anticipamos, en algunos casos es posible cambiar las propiedades del material.

Nanopartículas magnéticas recubiertas

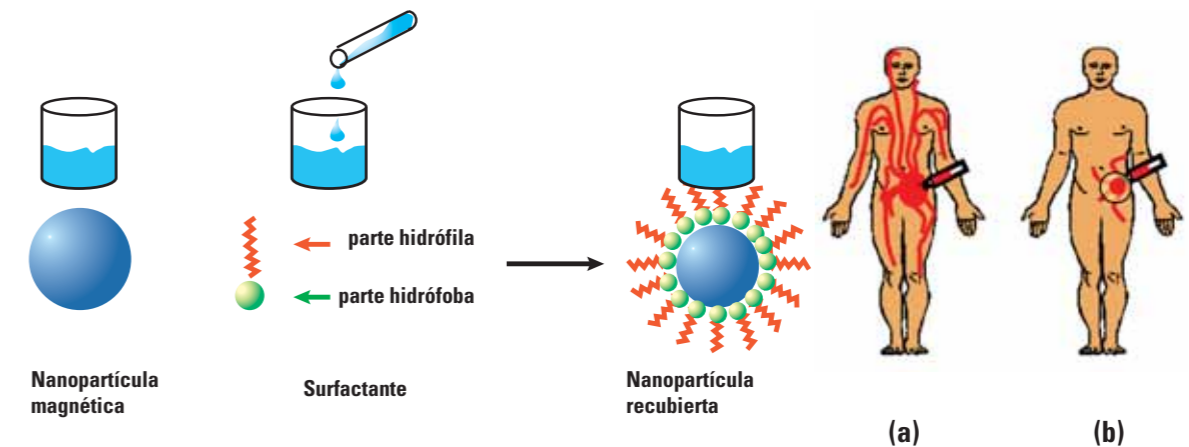
Para diversas aplicaciones se requiere fabricar nanopartículas con un mismo tamaño o, por lo menos, con poca dispersión en tamaño. Además, como vimos, la relación de la superficie respecto del volumen crece al reducir las dimensiones de la partícula. Esta superficie puede aprovecharse para recubrirla con otra sustancia. ¿Con qué fin? Las nanopartí-

culas magnéticas se desempeñan en este caso como soporte de materiales de reactividad química selectiva que forman un recubrimiento estable en su superficie (ver figura 'Recubrimiento'). Se obtiene así un material altamente reactivo de relativamente bajo volumen y con gran superficie de reacción. Por otro lado, la utilización de nanopartículas magnéticas es fundamental ya que al tener momentos magnéticos muy grandes pueden ser transportadas y conducidas por medio de campos magnéticos externos. En otras palabras, la nanopartícula sirve como el medio de transporte perfectamente controlado de un agente químico que puede reaccionar fuertemente con el medio. En los últimos años se ha utilizado este concepto para su aplicación en campos tan diversos como medicina, estudios biológicos y tratamiento de residuos peligrosos, como podemos observar en los cuadros siguientes.

Específicamente, en el campo de la medicina se ha

iniciado una línea de investigación en el tratamiento de afecciones tumorales por métodos basados en partículas recubiertas. El principio de esta técnica consiste en conducir la medicación que se encuentra recubriendo las partículas magnéticas de forma que solo actúe en la zona afectada por el tumor. Esto se consigue localizando un campo magnético en la región tumoral en el momento de la aplicación de la medicación, manteniéndola en la zona afectada hasta que la misma haya completado su ciclo curativo. Con esta técnica se consigue la focalización del efecto del tratamiento de quimioterapia con las ventajas de una reducción de la dosis de la medicación que se le aplica al organismo y por otro lado se atenúan los efectos colaterales sobre el resto del organismo (ver 'Aplicaciones en medicina' en la figura de la página 45).

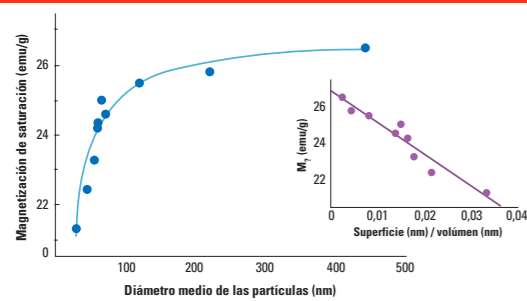
Otro ejemplo de la utilización de nanopartículas recubiertas en el área de las ciencias de la vida es su



Recubrimiento: El recubrimiento en las partículas se realiza adicionando un surfactante, que posee una zona hidrófila y otra zona hidrófoba, a una suspensión de nanopartículas. De esta forma, una de las zonas del surfactante se adhiere a la partícula quedando un recubrimiento con la otra zona activa para interactuar con las otras nanopartículas recubiertas.

Aplicaciones en medicina: Tratamientos médicos basados en la quimioterapia tienen el inconveniente de que la medicación se distribuye finalmente en todo el organismo por medio del sistema circulatorio bajando la eficiencia del método y, por otra parte, afectando a las células sanas del individuo (a). La idea del direccionamiento magnético del tratamiento consiste en inyectar al paciente un ferrofluido compuesto por una suspensión de nanopartículas magnéticas en la medicación. Durante y después de la aplicación, la medicación es conducida y fijada en la zona afectada por un campo magnético (círculo claro) reduciendo el efecto sobre el resto del organismo y aumentando la eficiencia del tratamiento (b).

La dependencia del tamaño sobre la magnetización y el campo coercitivo



La figura I muestra cómo es la dependencia de la magnetización de saturación que tienen las nanopartículas con su tamaño o diámetro medio. El ejemplo elegido corresponde a partículas nanométricas de un granate de itrio y hierro. A medida que se reduce el tamaño de las partículas, el número de átomos magnéticos que se encuentran en la superficie (con baja contribución a la magnetización) es cada vez más importante que el número de aquellos que se encuentran en el volumen interior (alineados entre sí por la interacción de intercambio). Esto se ve en el recuadro interior donde M se comporta linealmente con el cociente superficie a volumen de las nanopartículas.

La figura II muestra el campo coercitivo normalizado en función del tamaño de la partícula. En la figura pueden apreciarse los diferentes mecanismos que hay para

alinearse la magnetización de las partículas con un campo magnético externo. D_p es el límite donde las partículas comienzan a bloquearse y a presentar un campo coercitivo. Por debajo de este valor las partículas prácticamente no se orientan porque están en el estado superparamagnético. Por encima del valor D_p , a medida que el tamaño aumenta, cada vez cuesta más alinear la magnetización de las partículas. El máximo valor de H_c se encuentra en D_c . Aquí comienza a aparecer una pared de dominios magnéticos y a todo $D > D_c$, la energía necesaria para invertir la magnetización, o el campo coercitivo disminuye con D debido al fácil desplazamiento de la pared con el campo aplicado, ayudando notablemente a cambiar de dirección a la magnetización.

La figura III muestra la dependencia del campo coercitivo con el diámetro de cilindros magnéticos. Para las formas alargadas existe una fuerte anisotropía y se obtiene un campo coercitivo (H_{forma}) representado con rayas en el gráfico. También hay un esquema de cómo están orientados los momentos a lo largo del eje del cilindro. Al pasar el diámetro crítico ($d_c = 25$ nm para un caso particular), los

momentos rotan 90° y se colocan perpendiculares al eje mayor del cilindro. Si los momentos giran formando una circunferencia, el campo coercitivo tiene una dependencia con el diámetro del cilindro (ver línea llena $H_{curling}(d)$) y se conoce como modo *curling*.

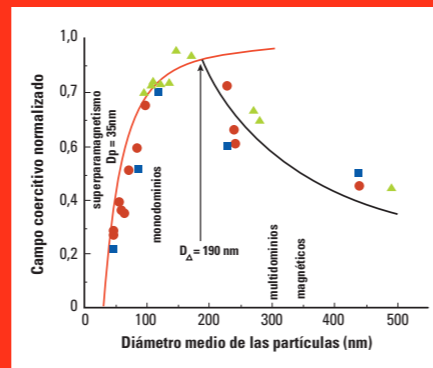


Figura II

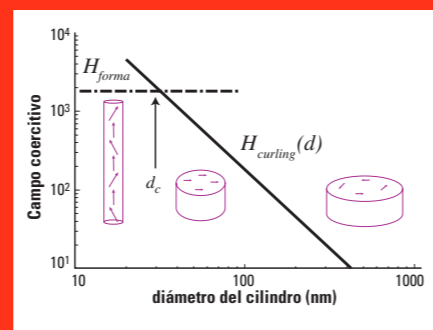


Figura III

les pesados, residuos nucleares, etc.). El concepto es el mismo; las partículas son recubiertas con un emulsificante químicamente afín con el residuo que se desea depurar; los residuos reaccionan con el recubrimiento quedando unidos a las partículas. Una vez finalizada la reacción se remueven con un imán las nanopartículas magnéticas junto al residuo peligroso y se los traslada hasta su destino final. Este método ha demostrado ser altamente eficiente, principalmente para la seguridad humana y la conservación del medio ambiente.

El arte de mejorar los imanes

A partir de 1819, con los trabajos de Oersted, los imanes se empezaron a usar en forma masiva para aplicaciones en motores, generadores, dinamos, etc. En esta primera etapa se utilizaron lo que llamamos 'aceros magnéticos'. Estos materiales permitieron reducir el tamaño de los imanes porque, en menor volumen, tienen igual o mayor capacidad de generar un campo magnético en el exterior del material. Esta capacidad, que se cuantifica como el 'producto de energía', es el área encerrada en un ciclo de histéresis (ver recuadro 'Conceptos básicos'). A medida que surgían nuevos materiales o nuevos procesos para fabricarlos, el producto de energía se duplicaba cada 12 años.

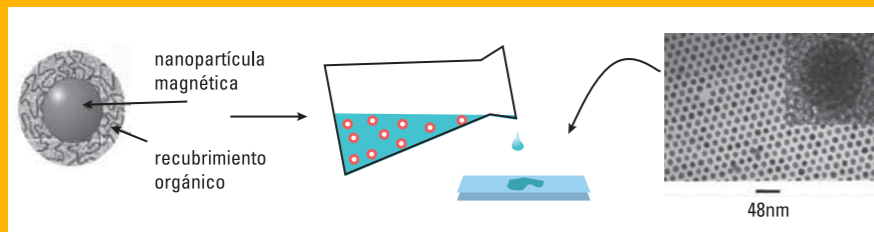
En 1917 ocurrió un salto importante cuando se desarrollaron en Japón unas aleaciones que contenían aluminio, níquel, cobalto e hierro. Estas aleaciones se conocen como *alnicos*, palabra formada por los símbolos de los elementos químicos que están presentes en la alea-

Sistemas autoensamblados

En los últimos años ha comenzado la investigación en los denominados sistemas autoensamblados. Estos sistemas consisten en arreglos de nanopartículas dispuestas en superficies planas de manera ordenada formando estructuras que pueden ser bidimensionales (una monocapa de partículas) o tridimensionales (muchas

capas de partículas apiladas). Estos arreglos se preparan a partir de suspensiones de nanopartículas magnéticas recubiertas. Este recubrimiento, generalmente de un ácido graso, surfactante o un emulsionante, que controla a las interacciones entre las partículas (de origen electrostático, de cohesión y magnéticas) evitando su

aglomeración al ser secada la suspensión depositada sobre una superficie. Asimismo, según la naturaleza del recubrimiento se puede controlar el tipo de estructura final que se obtiene (estructuras bidimensionales o tridimensionales; cuadradas, hexagonales, etc.). Estos sistemas autoensamblados, además del interés que existe en la investigación básica de los mismos, pueden tener una aplicación tecnológica muy importante en el área del registro magnético de la información permitiendo el diseño de discos rígidos donde cada unidad de información es cada partícula magnética depositada aumentando así considerablemente la densidad del almacenamiento de los datos.



Fuente: SUN S & MURRAY CB, 1999, *J. Appl. Phys.* 85, 4329.

ción. Los alnicos fueron los primeros materiales ferromagnéticos en donde se trabajó directamente sobre la microestructura del material. El arte de hacer imanes reside en tener el material adecuado y en controlar la microestructura de este. En algunos casos, hay una verdadera ingeniería de diseño para alterar su estructura microscópica y así tener imanes más potentes.

En la década del 50 los esfuerzos se centraron en materiales con hierro llamados ferritas, que, si bien tienen magnetizaciones bajas, su bajo costo hace que casi el 55% de los imanes producidos en el mundo sean de este material.

Otra clase de imanes más recientes son las aleaciones de elementos denominados tierras raras con hierro o cobalto; ocupan casi la otra mitad de la producción mundial. Para estos el producto de energía es diez veces superior al de las ferritas. A final de los 70, las aleaciones de samario (una tierra rara) con cobalto (un metal de transición) mostraron tener un producto de energía que casi duplicaba al de los mejores alnicos producidos. En la actualidad las aplicaciones principales de estos sistemas son la miniaturización de auriculares pequeños, de motores de pasos o de equipos científicos con prestaciones particulares donde el costo no es determinante para la producción en masa.

En la línea de mezclar una tierra rara con un metal de transición, se comenzaron a investigar aleaciones de la más abundante de esta familia, el neodimio, con un metal de transición. Hay veintisiete elementos de la tabla periódica con los que pueden hacerse aleaciones con elementos magnéticos resultando en casi 2100 aleaciones binarias y ternarias (con tres elementos) posibles. Aunque la aleación de neodimio e hierro, los elementos más abundantes, no existe en la naturaleza y no puede sintetizarse, se exploró agregar otro ele-

mento para formar una aleación ternaria. Así se encontró que aquellas que incluían boro presentaban valores altos del producto de energía. Estos nuevos materiales se comenzaron a aplicar rápidamente en aparatos electrónicos, componentes de computadoras (en un lector de discos magneto-óptico por lo menos existen cinco dispositivos que involucran este tipo de imanes), en motores para los molinos de viento, en la industria del automóvil o en motores de elevadores.

Actualmente se están investigando nuevos procesos de síntesis de nanomateriales. La idea es que se pueda manipular la nanoestructura del material para llegar a duplicar el producto de energía. Uno de los intentos es mezclar, a nivel nanoscópico, un material magnéticamente duro (aleación entre neodimio, hierro y boro, con predominio del hierro), o sea que mantiene la orientación de su magnetización aun frente a campos fuertes, con uno blando como el hierro en lo que se denomina fase alfa. Debido al acoplamiento de intercambio entre ambas fases se consigue un aumento importante de la magnetización.

Hoy en día, además, la comunidad científica se siente atraída por materiales que son aleaciones ordenadas de hierro y platino conocidas como fases L10. El campo coercitivo de estos materiales es realmente importante y alcanza fácilmente los 10.000 Oersted, unidad de medida equivalente a Gauss en el aire (30 mil veces más que el campo terrestre).

Formas geométricas a escala nanométrica

La primera forma que mencionaremos es la de nanohilos ferromagnéticos de un metal de transición

como cobalto (ver figura 1), hierro o níquel. La aplicación de un campo magnético a lo largo del hilo hace que los momentos magnéticos en el material se orienten en la dirección del campo aplicado. Si ahora retiramos el campo magnético y los momentos quedan en esa dirección –la forma ayuda a que esto suceda– podremos decir que tenemos el material polarizado magnéticamente en una dirección y, lo que es más importante, con una cierta memoria de lo que hicimos. Esto puede ser importante para medios de registro magnético perpendicular. Recordemos que las citas de audio o vídeo o los discos rígidos de computadoras están compuestos por una película magnética y los campos para orientar la magnetización son paralelos a la película. Con los nanohilos se podría tener elementos magnéticos perpendiculares a la cinta con una orientación de la magnetización hacia arriba o hacia abajo (0 ó 1, información binaria). Una de las ideas es disponerlos en un arreglo ordenado y perpendicular. Esto permitiría llegar a una densidad de información mayor a la actualmente disponible en el mercado. Se están realizando muchos estudios para ver cómo son los mecanismos que permiten el cambio de una dirección a otra de la magnetización, cómo influye sobre un hilo el magnetismo de sus vecinos, cómo afecta la magnetización la presencia de una pared de dominio magnético (ver recuadro ‘Conceptos básicos’). Otros estudios apuntan a invertir la dirección de la magnetización mediante el paso de corriente eléctrica a través de un nanohilo.

Estos nanohilos pueden fabricarse de 1µm de largo y de unos 4 a 200nm de diámetro en arreglos ordenados, dependiendo de las condiciones utilizadas en la preparación del molde. Algunos de estos arreglos de nanohilos se están pensando para aplicaciones en óptica y en microondas. Otra de las ideas exploradas fue hacer hilos con multicapas de cobalto y cobre, o una aleación magnética y cobre para obtener hilos magnetorresistivos. Desde un punto de vista más básico se trata de conocer cuál es el diámetro crítico para tener los momentos que se muevan coherentemente (ver recuadro ‘La dependencia del tamaño sobre la magnetización y el campo coercitivo’).

En los últimos dos años comenzaron a aparecer nanotubos, nanohilos y nanocintas de óxidos. A diferencia de los metales ferromagnéticos, la mayoría de los óxidos son antiferromagnéticos (los momentos de cada átomo se ubican alternadamente). Se pueden encontrar óxidos con diversas propiedades eléctricas y magnéticas, por ejemplo, semiconductores, piezoeléctricos, metálicos y unos pocos ferromagnéticos. Esta diversidad de propiedades ofrece una riqueza importante para explorar diferentes dispositivos. Por otro lado, algunos óxidos presentan una gran sensibilidad a la presencia de gases en su entorno, lo que modifica en forma apreciable sus propiedades eléctri-

cas. Por ejemplo, se puede preparar una película formada por nanotubos o nanocintas, su importante área superficial es muy útil en el campo de la catálisis (aceleración de una reacción química) o en los procesos donde es importante detectar la presencia de gases (sensores de gases). En particular, se puede detectar con un óxido simple el letal monóxido de carbono, el monóxido de nitrógeno, producto de emisiones industriales, o de etanol que surge en alimentos en mal estado. Usando varios óxidos pueden fabricarse dispositivos más complejos y ser utilizados en sistemas de control de contaminación ambiental en zonas muy industrializadas, en grandes ciudades, en minas, en fábricas o en hogares.

Una contribución reciente en la fabricación de óxidos con forma de nanotubos, en particular de unos compuestos conocidos como manganitas (ver figura 2, izquierda), fue su preparación y estudio en nuestro país por Gabriela Leyva y Pablo Levy del Centro Atómico Constituyentes, junto con Horacio Troiani y Rodolfo Sánchez del Centro Atómico Bariloche, ambas instituciones pertenecientes a la Comisión Nacional de Energía Atómica. La publicación de este primer trabajo originó un comentario en la sección ‘Views and News’ de la revista *Nature* por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Estas van desde componentes en celdas de combustible por su alta superficie hasta de nanocomponentes en dispositivos electrónicos.

Los nanotubos de manganita están hechos de un óxido de manganeso con praseodimio y calcio que es ferromagnético (ver ciclo de histéresis de nanotubos en el recuadro ‘Conceptos básicos’). Otras técnicas microscópicas y mayores aumentos, revelaron que las paredes de estos tubos están compuestas por granos (o nanopartículas) de aproximadamente 40nm de diámetro. Este resultado es importante porque así tenemos un arreglo ordenado de nanopartículas en forma de tubos. La primera pregunta que surgió es ¿cómo están ordenados los momentos magnéticos de estas partículas en un nanotubo?, ¿son los momentos coherentes y apuntan todos en la misma dirección?, ¿están paralelos al eje del tubo o perpendiculares?, ¿son incoherentes y buscan minimizar la

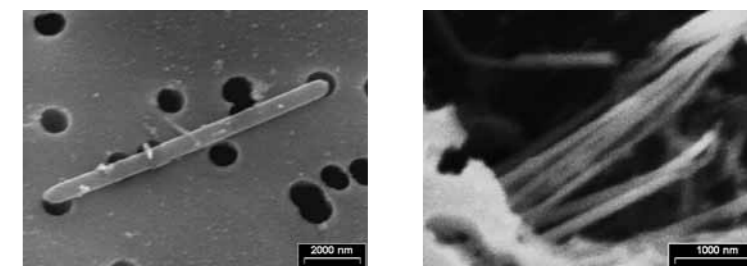


Figura 1. Microfotografías SEM (microscopía de barrido electrónico). Izquierda: Se pueden apreciar los nanohilos de cobalto de 1000 (izq.) y 100 (der.) nanómetros de diámetro preparados en Bariloche. Derecha: Se pueden observar los agujeros del molde usado en la fabricación.

Electrónica del espín (espintrónica)

Laura Steren
Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión
Nacional de Energía Atómica

Integrar el magnetismo en los dispositivos electrónicos conocidos es uno de los grandes desafíos que existen en el área de la nanociencia y nanotecnología. Hablamos de la magnetoelectrónica, también llamada espintrónica (término que hace alusión al espín, una suerte de movimiento intrínseco de rotación del electrón; ver 'Espín de los portadores de carga' figura I). Hoy en día se están haciendo esfuerzos importantes para estudiar estructuras híbridas que combinen semiconductores con materiales magnéticos. El motivo central es sencillo. El magnetismo ha desempeñado un papel fundamental en el almacenamiento de información desde la construcción de las primeras computadoras, y se anticipan aumentos dramáticos de la capacidad de almacenamiento con estas técnicas.

La investigación de fenómenos de transporte eléctrico afectado por el magnetismo de materiales se remonta a los años 70. En general, los metales comunes tienen la misma cantidad de electrones con espín 'arriba' \uparrow que con espín 'abajo' \downarrow y esta propiedad no afecta la corriente eléctrica (ver 'Resistencia eléctrica', figura II) que pueda fluir por ellos. En cambio, en los materiales ferromagnéticos que poseen una magnetización neta, los electrones que fluyen a través de ellos tienen una resistencia diferente a moverse si su espín apunta para arriba que la que encuentran si lo hacen para abajo. El avance impresionante de técnicas de preparación de muestras llevado a cabo en los 80, abrió las puertas al estudio de estos fenómenos en materiales nanoestructurados y al descubrimiento de nuevos efectos. A fines de los años 80, el grupo de Albert Fert, de la Universidad Paris-Sud, Francia, en colaboración con investigadores de la

empresa Thales (entonces Thomson LCR), descubrieron un efecto nuevo al que denominaron 'magnetorresistencia gigante' (MRG) en estructuras de multicapas ferromagneto-metal (ver 'Multicapas', figura III). Se llama magnetorresistencia a la variación de resistencia eléctrica, R , de un material cuando está en presencia de un campo magnético, H . ¿Por qué 'gigante'? Porque mientras hasta ese momento los efectos magnetorresistivos medidos en materiales no superaban el 6%, en las nuevas estructuras artificiales se reportaban efectos de más del 100% (ver 'Magnetorresistencia gigante', figura IV).

Desde entonces se ha trabajado intensamente para comprender este efecto diseñando y fabricando sistemas modelos. Se lo atribuye principalmente al hecho de que los choques de los electrones –portadores de carga– contra las interfaces ferromagneto-metal y en el interior de las capas ferromagnéticas dependen de la dirección relativa del espín de los electrones y el de la magnetización de las capas. Estos mecanismos que ya se habían observado en materiales macizos mostraban ahora, en las estructuras artificiales, una respuesta controlada y aumentada. Es que el efecto más importante proviene de las interfaces (figura V). La mayor parte de las experiencias fueron realizadas con la corriente eléctrica fluyendo en el plano de las capas de la estructura (CEP). La medición del efecto MRG con la corriente aplicada en la dirección perpendicular al plano de las muestras (CPP) conlleva una complicación técnica suplementaria puesto que el efecto a observar sería muy pequeño respecto a la resistencia de los contactos del dispositivo. Para resolver este problema se han fabricado multicapas pilares de secciones micrométricas, de manera de aumentar notablemente la resistencia de la estructura (disminuyendo la sección atravesada por la corriente eléctrica). Las así llamadas 'válvulas de espín' son dispositivos que funcionan a MRG, y que se emplean como cabezales lectores en los discos rígidos de las actuales computadoras de escritorio y portátiles.

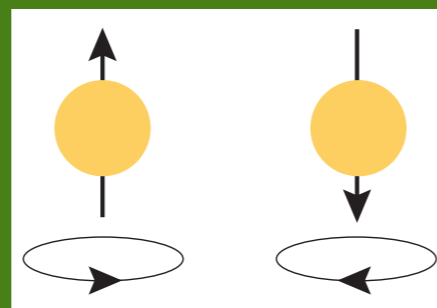


Figura I. **Espín de los portadores de carga.** Además de su masa y carga eléctrica los electrones tienen una cantidad intrínseca de momento angular, denominado el espín. Es como si fueran pelotitas cargadas que rotan sobre su eje. Podrían hacerlo de este a oeste y de oeste a este (a estas dos direcciones se les asigna por convención \uparrow y \downarrow respectivamente).

En presencia de un campo magnético H , los electrones con espín \uparrow tienen distinta energía que los que tienen espín \downarrow , respecto de la orientación de H .

En un circuito eléctrico ordinario, los espines de los electrones están orientados al azar y no poseen ningún efecto sobre la corriente. En los dispositivos espintrónicos, en cambio, se crean corrientes polarizadas en espín, donde ahora sí el espín controla el transporte (filtrando corriente, haciendo de llave sí-no, etc).

Más tarde se ideó la juntura túnel (JT), reemplazando el metal no magnético con un aislador (ver la figura V). Las JT están constituidas de dos capas ferromagnéticas o electrodos, separados por una barrera aisladora. En la JT los electrones se encuentran con una barrera muy alta (el aislador) que dificulta su paso de un lado hacia el otro de la misma o sea de un ferromagneto al otro. Solo algunos electrones logran pasar a través de la barrera, por efecto túnel cuántico, cuando la magnetización de los dos ferromagnetos están alineadas; este estado es de baja resistencia eléctrica. En cambio, cuando las magnetizaciones de ambas capas están orientadas de manera opuesta, la corriente es prácticamente nula definiendo un estado de alta resistencia eléctrica. Se dice que la corriente eléctrica neta que atraviesa la barrera aisladora está polarizada en espín. Los resultados muestran la existencia de dos estados resistivos claramente

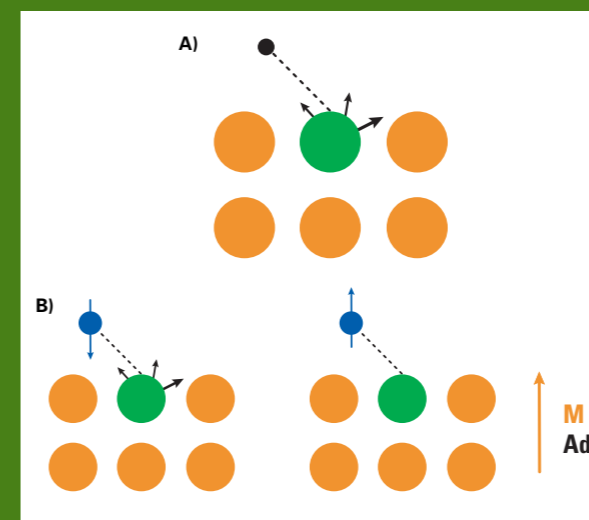


Figura II. A) La resistencia eléctrica de un metal se origina en los numerosos choques que sufren los electrones que participan en la corriente, al circular por el material (con impurezas, átomos vibrando por efectos de temperatura, etc.). B) En un ferromagneto, los choques también dependen de la dirección del espín del electrón respecto de la magnetización neta del material.

distinguidos, alta-baja, que puede asociarse a estados SI-NO. Esta propiedad hace de estos materiales sistemas de alto interés tecnológico. Se prevé la aplicación de conjuntos de junturas como memorias MRAM, por ejemplo. El magnetismo de los electrones del metal que se utiliza como electrodo, así como las características de las interfaces entre el metal y el aislador definen principalmente la importancia del efecto.

Actualmente se trata de integrar en estas estructuras mixtas, semiconductores con materiales magnéticos. Los semiconductores son los materiales que la electrónica utiliza en dispositivos que controlan desde equipos médicos y nuestro televisor hasta la calculadora de bolsillo. La inserción del espín en transistores y otros dispositivos le agrega una variable más al problema e incorpora nuevas posibilidades todavía no implementadas prácticamente pero ya presentes en la mente de científicos y tecnólogos. La generación de flujos de corrientes polarizadas en espín de forma controlada y la manipulación del espín

en forma más general, permitirían no solamente incursionar en tecnología sino construir herramientas para explorar propiedades físicas fundamentales. Las fuentes de corrientes polarizadas en espín pueden provenir de dispositivos de transporte eléctrico u ópticos. Hay materiales que intrínsecamente aportan al transporte electrones con una determinada polarización en espín. En general, los metales ferromagnéticos contribuyen al transporte con un número de electrones con espín \downarrow distinto al número de electrones con espín \uparrow . Estos últimos

materiales son los óptimos para utilizar como electrodos en junturas túnel y otros dispositivos magnetorresistivos.

Una vez generadas las corrientes polarizadas en espín (CPS), se necesita inyectarlas en otros materiales y detectarlas. ¿Cómo se logra esto? La inyección de una CPS se logra, por ejemplo, poniendo en contacto un metal ferromagnético con un metal o semiconductor. En la interfaz se produce una 'acumulación de espín', originada en el cambio de naturaleza de los materiales a un lado y al otro de la misma. La polarización en espín de la corriente se va atenuando dentro del material no-magnético por sucesivos choques que hacen perder a los electrones la memoria sobre su espín. Si la polarización de la corriente persiste hasta encontrar otra capa magnética, en la interfaz opuesta de un dispositivo, podrá transmitir esta información y ser detectada a través de medidas eléctricas. La polarización de la corriente en una región no-magnética es el parámetro típicamente utilizado para describir la eficiencia de la inyección electrónica de espín. Se han propuesto dispositivos ópticos y resistivos para medir la existencia de esta polarización. Las válvulas de espín MRG y las junturas

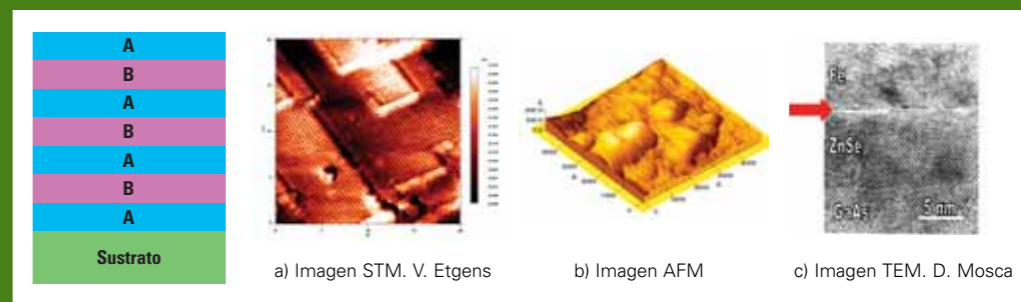


Figura III. **Multicapas.** A y B son películas delgadas de algunas capas atómicas que se alternan en una secuencia A/B repetida decenas de veces para formar una multicapa. En las multicapas metálicas se combinan capas A ferromagnéticas, formadas, por ej. por cobalto, hierro o níquel, con capas B de metales tipo plata, oro, cobre. En el mejor de los casos la rugosidad consiste en un desnivel de una capa atómica, como se ve en la capa de hierro (figura a). Si no se ven lomas y valles de tamaños variables, en el caso de la muestra de la figura b de decenas de nanómetros de altura y tamaños característicos de miles de nanómetros. La frontera entre A y B se denomina interfaz y tiene cierta rugosidad; es decir el cambio de materiales no se da de manera abrupta.

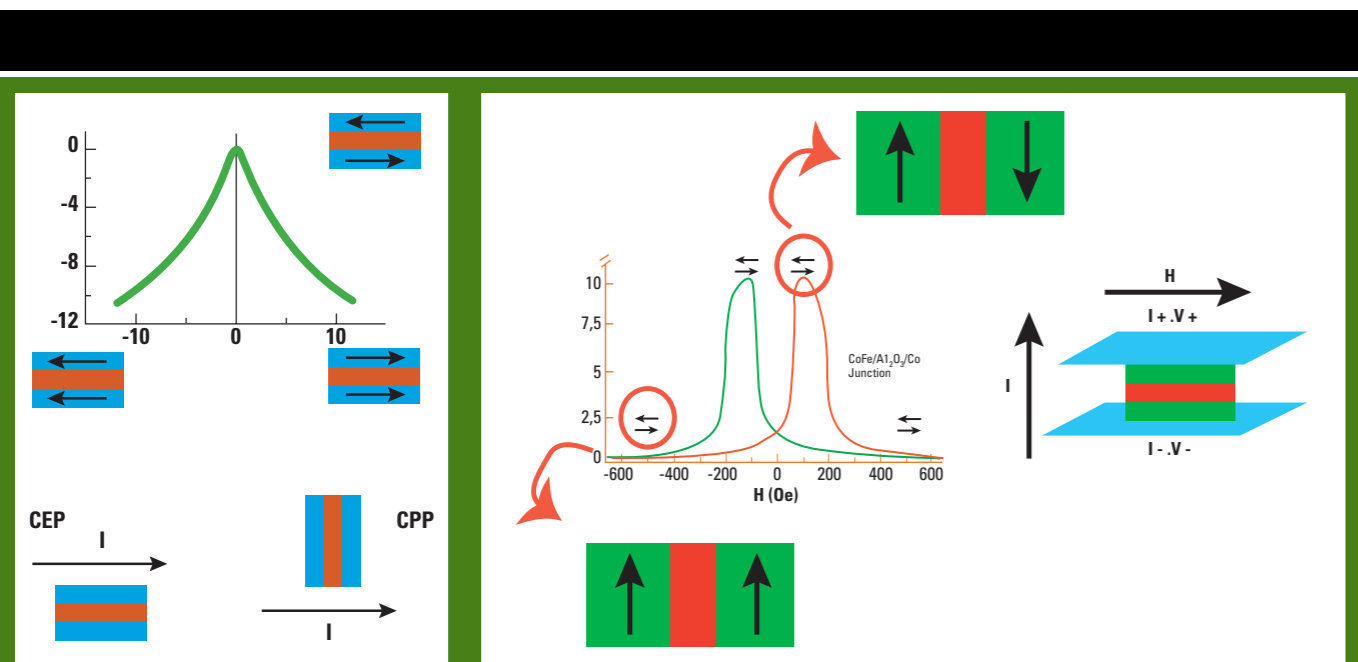


Figura IV. Magnetorresistencia gigante es la inesperada variación de la resistencia eléctrica, R, de un material cuando está en presencia de un campo magnético, H. ¿Por qué 'gigante'? Porque mientras hasta ese momento los efectos magnetorresistivos medidos en materiales no superaban el 6%, en las nuevas estructuras artificiales se reportaban efectos de más del 100%.

túnel, descritas más arriba, son algunos ejemplos de los dispositivos de transporte.

Para integrar semiconductores y materiales magnéticos, a nivel experimental, hay todavía problemas prácticos que deben ser resueltos:

¿Cómo hacer crecer estructuras ferromagneto/semiconductor sin mezclar los distintos materiales? En la mayoría de los casos, los semiconductores, desde el silicio hasta el arseniuro de galio, forman numerosas aleaciones con los metales magnéticos utilizados habitualmente en las nanoestructuras (hierro, cobalto o níquel). Es por ende difícil hacer crecer multicapas con interfaces definidas. Además, la gran diferencia de impedancias (resistencia al paso de la corriente) entre ambos componentes hace que el efecto de polarización de espín de la corriente sea bajo.

¿Y si se utilizan semiconductores magnéticos en lugar de los ferromagnetos metálicos? Esto serviría para mejorar la calidad de estas estructuras y disminuir el contraste entre

Figura V. Medida de magnetorresistencia en función de campo magnético realizada en una junta túnel, cuyo esquema se muestra a la derecha.

las impedancias de los dos materiales. Se está realizando un importante esfuerzo en buscar materiales que tengan estas características y otra fundamental para las aplicaciones: que trabajen a temperatura ambiente.

Quedan otros aspectos a resolver de aquí a los próximos años, entre otros: ¿cómo lograr que la corriente eléctrica recuerde la información magnética a lo largo del dispositivo? Se deben diseñar nuevos dispositivos, eléctricos, ópticos y otros, para medir la polarización en espín de las corrientes eléctricas; también debe medirse la acumulación de espín en las interfaces ferromagneto/ semiconductor.

Como se ve, ha habido en los últimos años un avance notable en el diseño y fabricación de nanoestructuras artificiales. Esto ha sido posible gracias al desarrollo de técnicas de grabado de

motivos micrométricos y submicrométricos. El área conocida como ingeniería de materiales permite hoy en día elaborar dispositivos para explorar fenómenos específicos, implementar con nanoestructuras aplicaciones tecnológicas novedosas, comprobar efectos previstos por la mecánica cuántica hace más de ochenta años, plasmar imaginados efectos en experiencias concretas y, finalmente, dar la posibilidad de ¡crear nueva física!



Laura Steren
Doctora en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.
Profesora Adjunta, Instituto Balseiro.
Investigadora Independiente, CONICET.
steren@cab.cnea.gov.ar
www.cab.cnea.gov.ar

Lecturas sugeridas

AWSCHALOM DD, FLATTÉ ME AND SAMARTH N, 'Spintronics', *Scientific American*, Jun. 2002.

BARTHÉLÉMY A, FERT A, MOREL R, STEREN L, 'Giant steps with tiny magnets', *Physics World*, Nov. 1994.

HAGELE D, OESTREICH M, 'Magnetoelectronics enhance memory', *Physics World*, Dic. 2003.

'Magnetoelectronics', *Physics Today*, Abr. 1995, número especial.

<http://www.almaden.ibm.com/st/magnetism/ms/>

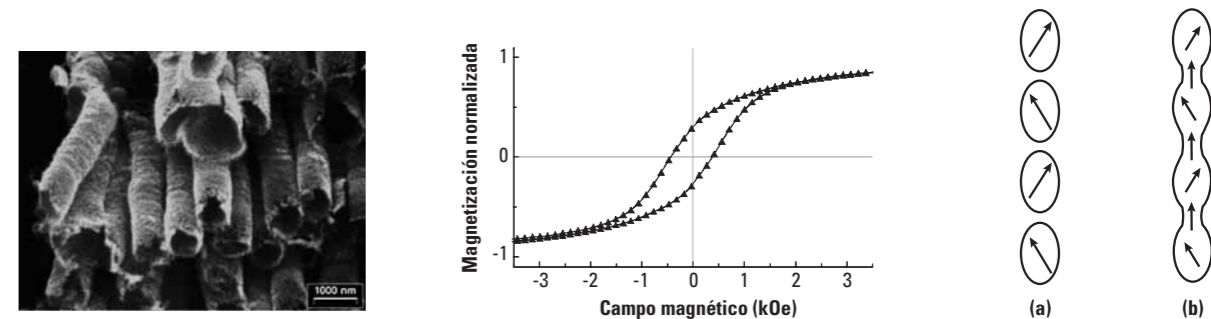


Figura 2. Izquierda: En la microfotografía SEM (microscopía de barrido electrónico) se pueden apreciar los tubos de óxido de manganita. Tienen un diámetro de 800nm y sus paredes están formadas por nanopartículas. En el centro: Ciclo de histéresis de nanotubos de óxido de manganita de 800nm de diámetro, medido a temperaturas de 80K, cercanas a la ebullición del nitrógeno líquido. Derecha: (a) Partículas monodominios interactuando entre ellas. (b) Debido a su efecto cooperativo y como resultado de la interacción, pueden considerarse como una cadena, hilo o cilindro.

energía magnetostática? Nuestros primeros resultados mostraron que, si bien las partículas eran monodominios (están por debajo del tamaño crítico), estas pueden interactuar entre sí y ordenarse cooperativamente (ver esquema (a) en la figura 2, derecha) esto hace que las cadenas de partículas se puedan pensar como hilos (ver esquema (b) en la misma figura). Si estos hilos forman cilindros, similares a los nanohilos magnéticos que vimos, sabemos que los momentos estarán a lo largo de su eje, si el diámetro del cilindro (d) está por debajo de un valor crítico. Si d fuese mayor, los momentos deberán estar perpendiculares al eje del hilo. Para este material los cálculos sugieren que ese diámetro crítico debe ser 25nm. Los diámetros medios de los ladrillos que forman el nanotubo, partículas de 40nm, ya son mayores que el diámetro crítico de un cilindro de este material. Por lo tanto se espera que, para este caso, los momentos estén alineados en forma perpendicular al eje del tubo. La pregunta que resta es si están perfectamente alineados o si giran uno con respecto a otro (*curling*).

Nuestras medidas de magnetización se realizan sobre un número apreciable de nanotubos, aproximadamente unos 20 millones, prácticamente en el límite de sensibilidad del magnetómetro, y lo que se mide es un efecto de un tubo promedio. Lo interesante, y como reto para el futuro, es poder medir la resistividad eléctrica y la magnetización de un solo componente y poder corroborar los resultados aquí expuestos a par-

tir de técnicas microscópicas como la litografía por electrones que puede ser utilizada para hacer contactos eléctricos sobre un solo nanotubo.

A lo largo del presente texto se vieron conceptos fundamentales de magnetismo, del comportamiento de partículas magnéticas, aplicaciones de partículas recubiertas, la fabricación de imanes y finalmente algunos resultados de investigaciones contemporáneas sobre materiales fabricados con formas geométricas en la escala del nanómetro y que tal vez sean la base de una nueva generación de componentes para una nanoelectrónica en el futuro. **CH**



Roberto D Zysler
Doctor en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.
Profesor Adjunto de la Carrera de Física en el Instituto Balseiro e Investigador del CONICET.
zysler@cab.cnea.gov.ar



Rodolfo D Sánchez
Doctor en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo.
Profesor Adjunto de la Carrera de Física en el Instituto Balseiro e Investigador del CONICET.
rodo@cab.cnea.gov.ar

www.cab.cnea.gov.ar

Lecturas sugeridas

HUESO L, MATHUR N, 2004, 'Dreams of a hollow future', *Nature*, 427, 303.

LEVY P, LEYVA G, TROIANI H, SÁNCHEZ RD, 2003, 'Nanotubes of rare earth manganese oxide', *Appl. Phys. Lett.* 83, 5247.

SÁNCHEZ RD, 'Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by sol-gel method', 2002, *J. of Mag. Mag. Mat.* 247, 92-98.

