

UNA MIRADA AL ESTUDIO Y LAS APLICACIONES TECNOLÓGICAS Y BIOMÉDICAS DE LA MAGNETITA

JOHAN MAZO-ZULUAGA*

RESUMEN

La investigación orientada al conocimiento de las propiedades magnéticas de los materiales se mantiene como un tema de actualidad y alta importancia en ciencia, tecnología e ingeniería; con mayor razón en las últimas décadas, dado el desarrollo de los materiales nanoestructurados. Con el presente trabajo se pretende ilustrar la importancia de la ferrita de hierro o magnetita (Fe_3O_4), en los campos de la ingeniería y la nanotecnología. Se examinan algunos de los aspectos más relevantes de las aplicaciones de materiales nanoestructurados a la tecnología moderna, y se revisa con detalle la bibliografía sobre estudios científicos de la magnetita en su aspecto biológico, técnico y teórico-computacional. Se espera ofrecer así un panorama amplio, aunque no acabado, de las formas de utilización de este interesante material en la apasionante área del magnetismo y la nanotecnología.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología; aplicaciones tecnológicas de ferritas; magnetita; magnetismo.

A LOOK AT THE STUDY AND THE TECHNOLOGICAL AND BIOMEDICAL APPLICATIONS OF MAGNETITE

ABSTRACT

In the last decades, research oriented towards the development of knowledge regarding magnetic properties of materials remains as a relevant field of study in science, technology and engineering due to its implications on nanostructured materials. The present review has the aim to illustrate the importance of iron ferrite (Fe_3O_4), also called magnetite, in the context of engineering and nanotechnology. Aspects related to the applications of nanostructured materials in modern technology are discussed. Specifically, an extensive literature review about previous scientific work on the biological, technical, and computational aspects associated to magnetite is presented in detail. By portraying a general overview of the potential uses of this material, it is intended to state its wide possibilities and implications in the advance of magnetism and nanotechnology areas.

KEY WORDS: nanotechnology; technological application of ferrites; magnetite; magnetism.

* Físico, Magíster y Doctor en Física, Universidad de Antioquia. Profesor e integrante del grupo de investigación de Estado Sólido y del grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. jomazo@fisica.udea.edu.co

UM OLHAR AO ESTUDO E AS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E BIOMÉDICAS DA MAGNETITA

RESUMO

A pesquisa orientada ao conhecimento das propriedades magnéticas dos materiais mantém-se como um tema de atualidade e alta importância em ciência, tecnologia e engenharia; com maior razão nas últimas décadas, dado o desenvolvimento dos materiais nanoestruturados. Com o presente trabalho pretende-se ilustrar a importância da ferrita de ferro ou magnetita (Fe_3O_4), nos campos da engenharia e a nanotecnologia. Examinam-se alguns dos aspectos mais relevantes das aplicações de materiais nanoestruturados à tecnologia moderna, e revisa-se com detalhe a bibliografia sobre estudos científicos da magnetita em seu aspecto biológico, técnico e teórico-computacional. Espera-se oferecer assim um panorama amplo, ainda que não acabado, das formas de utilização deste interessante material na apaixonante área do magnetismo e a nanotecnologia.

PALAVRAS-CHAVE: nanotecnologia; aplicações tecnológicas de ferritas; magnetita; magnetismo.

1. UNA MIRADA A LA NANOCIENCIA

No hay duda de que el magnetismo se encuentra históricamente ligado al desarrollo del hombre. Desde tiempos ancestrales los materiales magnéticos y los fenómenos relacionados con ellos, así como su estudio desde el punto de vista básico y los impulsos por materializar ideas novedosas en muy variados campos de aplicación, han cumplido un papel de gran relevancia en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. Hoy en día los materiales magnéticos permean cada aspecto de nuestra vida, basta dar una mirada a nuestro alrededor para notar el sinnúmero de dispositivos en los que se hace uso de fenómenos que involucran el indisoluble matrimonio magnetismo-electricidad. Sin duda es el hombre el beneficiado directo por los cambios en su calidad de vida al experimentar el resultado del desarrollo de la ciencia y sus aplicaciones en la tecnología moderna. Se ha llegado al punto de declarar algunos de los actuales dispositivos como “indispensables”; seguramente no pocos tendrían dificultad para imaginar la vida actual sin, por ejemplo, los computadores, sin los sistemas de comunicación y de información.

Es así como en el presente los dispositivos magneto-electrónicos ocupan la cúspide de las aplicaciones tecnológicas. Se pueden citar como ejemplos interesantes los transductores para llevar a cabo conversiones entre campos eléctricos y magnéticos; así como atenuadores, filtros y dispositivos de almacenamiento de datos, entre otros; todos ellos basados en propiedades como el control eléctrico de la magnetización de un material o el control magnético de su comportamiento eléctrico por medio de los fenómenos de inducción electromagnética, y que se utilizan ampliamente en toda clase de dispositivos electrónicos de uso cotidiano (Spaldin y Fiebig, 2005; Scott, 2007).

En este punto vale notar como durante la parte final del siglo pasado la ciencia experimentó un estallido en el estudio de nuevas clases de materiales en lo que podríamos llamar el *boom* de lo *nano*. El deseo de tener dispositivos electrónicos más rápidos y de menor tamaño dio lugar a la necesidad de empaquetar un número cada vez mayor de transistores en un solo microchip, dando lugar así al nacimiento de la nanotecnología, una nueva ciencia que involucra la manipulación y uso de materiales con tamaños inferiores al micrómetro.



Este proceso ha alcanzado límites no imaginables una década atrás, llegándose en la actualidad incluso a la posibilidad de controlar átomos individuales. Uno de los puntos que permite hacer evidente la relevancia en este campo es la cantidad de recursos dedicados a inversión, financiación y gasto público en aspectos relacionados con investigación y desarrollo en nanotecnología. Según el documento “Towards an European strategy for nanotechnology-COM(2004)338” publicado por la Unión Europea en 2004, para el año 2003 estos rubros se estimaron en unos 1070 millones de dólares para Estados Unidos, 1150 millones de dólares para Europa y unos 810 millones de dólares para Japón, mientras que el estimativo mundial para el 2004 se fijaba una cifra superior a los 8.400 millones de dólares. Dentro del mercado mundial en nanotecnología cumplen un papel predominante los aspectos relacionados con el procesamiento de películas delgadas y superficies, y está en aumento el interés por las nanopartículas y nanocompuestos, como se hace evidente de la tabla 1. Hablando de América Latina, el dominio lo tienen México, Brasil, Argentina y Chile, que dedican un mayor porcentaje de su PIB a estos aspectos en comparación con los demás países de la región. En nuestro país encontramos aún incipientes, aunque cada vez mayores, esfuerzos e intereses en esta área, como la creación en años recientes del Con-

sejo Nacional de Nanociencia y Nanotecnología, la transformación de Colciencias en Departamento Administrativo y las noticias recientes sobre el comienzo de los diseños para la creación del primer Centro de Nanotecnología del país, con un aporte de las Empresas Públicas de Medellín por 160.000 millones de pesos del 2011.

Durante los últimos años se ha extendido el estudio de los llamados nanomateriales y los materiales nanoestructurados, cuya característica principal radica en el tamaño de las fases involucradas, que se encuentran en el orden de los nanómetros (1 nanómetro = 1 nm = 10^{-9} m), y cuyas propiedades magnéticas dependen fuertemente de los efectos de superficie y de tamaño finito. Es así como, dependiendo de la dimensionalidad (figura 1), se puede hablar entonces de nanopartículas y *clusters* de átomos (0D); nanohilos y nanotubos (1D); películas delgadas y multicapas (2D) y polvos nanoestructurados (3D) (Siegel, 1993; Grafoute, 2004).

La importancia de estas estructuras radica en que al alcanzar tamaño en la pequeñísima escala del mundo nanoscópico los materiales exhiben comportamientos anómalos y propiedades exóticas, nuevas en su totalidad, sustancialmente diferentes de las que presenta el material en forma masiva (también conocido como material volumétrico o *bulk*). Dichas

Tabla 1. Porcentajes estimados de inversión en el mercado mundial de la nanotecnología en los años 2001 y 2010*.
(Nótese el porcentaje representativo dedicado al área de las nanopartículas y su incremento)

2001		2010
23 %	Nanopartículas y nanocompuestos	28 %
24 %	Procesamiento ultrapreciso de superficies	22 %
6 %	Análisis y caracterización de nanoestructuras	4 %
44 %	Películas ultradelgadas	37 %
3 %	Nanoestructuras “laterales”	9 %

* Datos publicados en el XIII Congreso Latinoamericano de Superficies y sus Aplicaciones CLACSA, Santa Marta, Colombia, diciembre de 2007

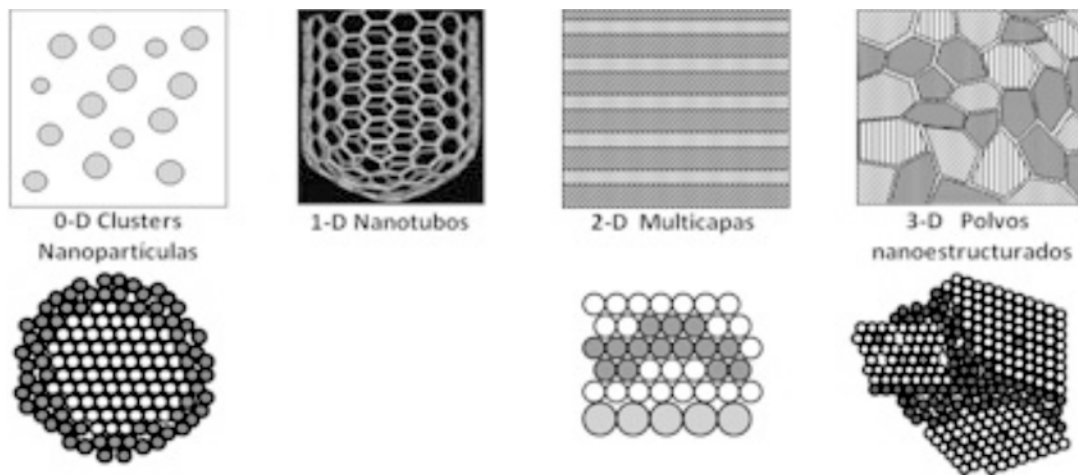


Figura 1. Tipos de materiales en nanoescala y una representación esquemática a nivel atómico

propiedades se ven ampliadas dada la predominancia creciente de la proporción de átomos presentes en la superficie del material con respecto al número de átomos pertenecientes al interior (o *core*) de las partículas a medida que disminuye el tamaño de los sistemas de interés.

El interés es dual. Desde un punto de vista fundamental se busca comprender la física involucrada en las propiedades y formación de las estructuras. Existe al mismo tiempo el deseo de controlar las diferentes propiedades de estos materiales y aprovecharlas en aplicaciones muy variadas. Como ejemplo de estos nuevos fenómenos se pueden citar el superparamagnetismo, la magnetorresistencia gigante, la polarización de intercambio o *exchange bias*, etc.; algunos de los cuales ya se encuentran en uso en dispositivos tecnológicos de uso corriente. Es así como, por ejemplo, las cabezas lectoras de discos duros se desarrollan con materiales que exhiben el efecto de magnetorresistencia gigante, que es la propiedad de modificar la resistencia eléctrica de un material por medio de la aplicación de un campo magnético, y que resulta incrementada notablemente cuando el material consiste en multicapas de materiales con propiedades magnéticas y resistivas con espesores en el rango de los nanómetros. Este fue el descubrimiento de 1988 por el

cual se otorgó el premio Nobel de Física en 2007 (Baibich *et al.*, 1988).

Experimentalmente se ha encontrado que el acople entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético puede dar lugar a una anisotropía direccional en la frontera entre ambas fases, con lo que se genera un desplazamiento de los ciclos de histéresis (curvas de magnetización contra campo magnético) cuando el material se enfría en presencia de un campo magnético. Este es el fenómeno conocido como *exchange bias* que se reportó por primera vez en 1956 (Meiklejohn y Bean, 1956, 1957), y que en la actualidad motiva intensamente la búsqueda de una teoría que permita su explicación. La importancia práctica de este fenómeno radica en que provee una dirección de la magnetización como referencia fija en los sensores magnéticos y dispositivos de memoria y almacenamiento de datos ampliamente usados hoy en día (Kiwi, 2001; Nogués *et al.*, 2005). Este efecto se emplea en las cabezas magnetorresistivas para escritura y lectura sobre sistemas de almacenamiento de información presentes en casi todos los computadores portátiles de hoy, y también en las llamadas válvulas de espín, dispositivos que permiten controlar el paso de una corriente eléctrica basándose no en la carga eléctrica de los electrones sino en su espín (Nogués y



Schuller, 1999). Se han sugerido además sistemas micro y nanoelectromecánicos conformados por partículas con diámetros inferiores a los 10 nanómetros para su uso en nuevas clases de dispositivos como nanomotores, nanogeneradores, nanoactuadores, nanosensores, etc.

Si bien las últimas décadas del siglo XX podríamos considerarlas como matizadas por su desarrollo y su estrecha relación con lo *nano*, debido al auge de trabajos en nanotecnología, se podría afirmar que el inicio del siglo actual se perfila como el de lo “*bio-nano*”. Desde ya estamos empezando a experimentar resultados en el camino, hasta ahora incipiente pero promisorio, que ofrece la estrecha relación entre biología, medicina y nanotecnología, pues son varios los materiales en la escala de los nanómetros con aplicaciones notables en medicina y biología. Como parte fundamental en el éxito de este campo cuenta también la capacidad de sintetizar materiales nanométricos partiendo del aprovechamiento de la producción de nanopartículas con diferentes formas y tamaños por organismos como bacterias, hongos e incluso plantas (Mohanpuria, Rana y Yadav, 2008). Así mismo, basados en el rápido desarrollo de métodos de síntesis, se ha mostrado que los nanomateriales son altamente promisorios en un rango amplio de aplicaciones biotecnológicas como separadores y sensores de alta sensibilidad.

Parte importante de esta área la desempeña el llamado proceso de biofuncionalización de los materiales, que consiste en generar estructuras con funciones específicas partiendo de la combinación entre materiales nanométricos (con propiedades magnéticas especiales) y compuestos químicos compatibles con entidades biológicas. Cítese como un ejemplo el caso de nanopartículas de magnetita recubiertas con oro, que se emplean como agentes en la separación de proteínas (figura 2).

Así pues, organizar materiales en la escala nanométrica es un objetivo muy importante para los actuales físicos y químicos de materiales. Hay dos aspectos de alta relevancia; por un lado está la necesidad de miniaturización de los componentes electrónicos para hacer los dispositivos más portátiles, ligeros y cómodos; y por el otro, el hecho de que, a escala nanométrica, las propiedades de los materiales dependen fuertemente del tamaño, siendo así el control de tamaño una forma ahora accesible de controlar las propiedades de manera muy sensible (Vargas y Zysler, 2005; Tobia *et al.*, 2010; Mejía-López y Mazo-Zuluaga, 2011).

Respecto a la manera de obtener materiales a estas escalas de tamaño, cabe mencionar que entre los métodos actuales de construcción de estructuras se pueden citar los llamados “*top-down*” (que apelan al proceso de reducción de tamaño), con los cuales

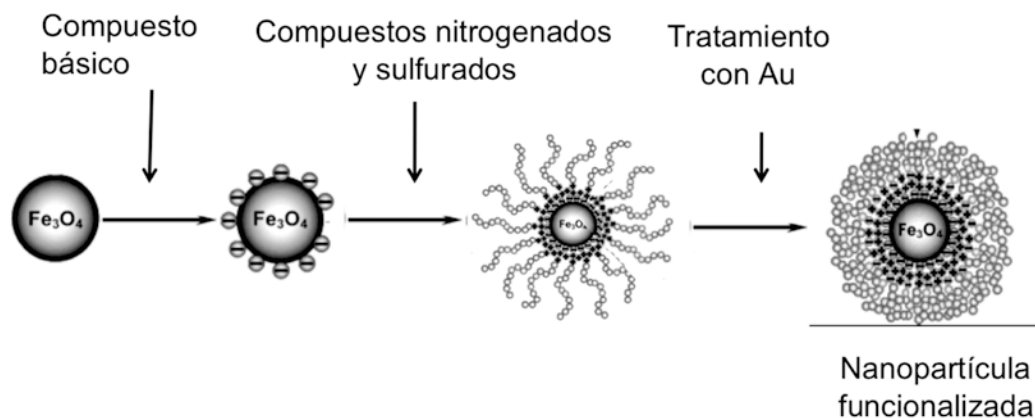


Figura 2. Esquema del proceso de preparación de nanopartículas funcionalizadas de magnetita para diversos usos, por ejemplo, agentes en la separación de proteínas

se pueden lograr nanoestructuras cuyo tamaño está en el límite superior de la escala nanométrica. También están los métodos “*bottom-up*” –que parten de la manipulación de átomos individuales para generar arreglos o conglomerados de ellos– por medio de los cuales se logran dimensiones muchísimo más pequeñas que en los métodos “*top-down*”.

En este sentido la construcción de estructuras para uso en nanotecnología a partir de nanopartículas monodispersas presenta ventajas sobre las técnicas litográficas. Por ejemplo, los arreglos de nanopartículas magnéticas son candidatos promisorios para su uso en medios de almacenamiento de información de muy alta densidad.

En este aspecto se destacan los resultados logrados por Zheng y colaboradores, quienes han construido estructuras de nanopartículas de magnetita en cierto patrón regular con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC), con orientaciones cristalográficas homogéneas, en lo que se conoce en el argot como arreglos o superredes autoorganizadas (*self-assembled*) y autoorientadas (*self-oriented*) (Alivisatos *et al.*, 1996; Sun *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2006). En estos sistemas la competencia entre la energía del *bulk* (que favorece el crecimiento de la estructura) y la energía de superficie e interfase (que favorece la contracción o encogimiento del material) es el factor que determina el crecimiento de las nanopartículas. En una estructura cristalina este proceso da lugar a que las partículas tiendan a obtener una forma de poliedro y no cualquier forma arbitraria. De hecho los octaedros regulares presentan estructuras energéticamente favorables desde el punto de vista cristalográfico, razón por la cual es esta una de las formas en que se encuentran con mayor frecuencia las nanopartículas de magnetita (Zheng *et al.*, 2006) (ver figura 3).

El autoensamble y autoorganización se dan de manera espontánea, por ejemplo, durante el proceso de secado de la muestra como resultado del adecuado ajuste entre las partículas dada su forma, en una muestra práctica del problema que los matemáticos han dado en conocer como “el

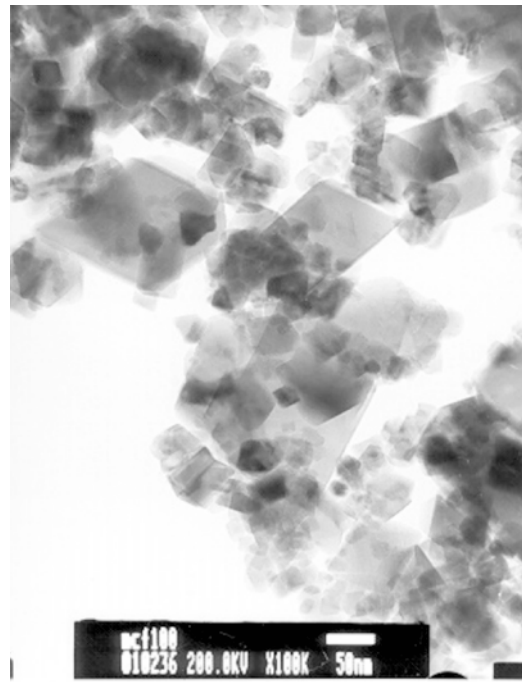


Figura 3. Imagen de una muestra de magnetita policristalina analizada por microscopía electrónica de transmisión con ampliación de 100.000 aumentos. Se observan claramente algunos cristales con forma de octaedro

llenado del espacio”, muestra gráfica que abunda en los ampliamente difundidos trabajos de Escher; o por ejemplo, también en los arreglos que obtienen las abejas al construir sus panales.

2. COMPLEJIDAD ESTRUCTURAL DE LA MAGNETITA

Dentro de los múltiples materiales con propiedades magnéticas de alta relevancia se encuentra la magnetita, un material ferrimagnético de valencia mixta de la familia de las espinelas cuya fórmula molecular es Fe_3O_4 . La magnetita cuenta con estructuras cristalina y magnética complejas que le dan propiedades muy interesantes. Por cristalizar en estructuras del mismo tipo, las espinelas deben su nombre al óxido MgAl_2O_4 (espinela), en ellas se presentan cationes divalentes (valencia química 2+) y trivalentes (valencia 3+) en diferente ambiente



de coordinación con los átomos de oxígeno en el material.

La magnetita presenta una densidad de $5,18 \text{ g/cm}^3$, cristaliza en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y su celda unidad en el sistema cúbico, con parámetro de red $a = 0,8395 \text{ nm}$, está compuesta por 8 fórmulas moleculares para un total de 56 iones: 32 oxígenos y 24 hierros. En la estructura los dos diferentes sitios cristalinos (que resultan tener geometría de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno) forman la base para dos subredes cúbicas interpenetradas con contribuciones de momento magnético desiguales y antiparalelas. Este aspecto da lugar al comportamiento ferrimagnético del compuesto a baja temperatura ($T < 859 \text{ K}$). A temperaturas por encima de $T_v \sim 120 \text{ K}$ (llamada temperatura de Verwey) los electrones en los sitios B se encuentran térmicamente deslocalizados entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} (en el fenómeno conocido como *electron hopping*), lo que da lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica de la magnetita en comparación con otras ferritas. Debido a este hecho la magnetita es la única ferrita que presenta comportamiento semimetálico; es decir, tiene carácter semiconductor en lugar de aislante.

Las interacciones entre átomos internos del compuesto se dan entonces entre pares de momentos magnéticos pertenecientes a las diferentes subredes A-A, A-B y B-B, con un esquema de interacciones que da lugar a que los enlaces entre pares de espines del tipo $\text{Fe}^{3+}_A - \text{Fe}^{3+}_A$, $\text{Fe}^{3+}_A - \text{Fe}^{3+}_B$ y $\text{Fe}^{3+}_A - \text{Fe}^{2+}_B$ ocurran a través de un acoplamiento antiferromagnético (espines antiparalelos), mientras que en el caso de $\text{Fe}^{3+}_B - \text{Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_B - \text{Fe}^{2+}_B$, $\text{Fe}^{2+}_B - \text{Fe}^{2+}_B$ se dan por medio de interacciones ferromagnéticas (espines paralelos). Esto origina un complejo esquema de interacciones competitivas que generan diferentes estados magnéticos según sea el ambiente y la forma de las muestras de magnetita.

Otro factor de complejidad surge al considerar los números de coordinación z , es decir, el número de átomos vecinos a cada ion, que depende del tipo de vecino magnético A o B, y cuyo resultado es:

$z_{AA} = 4$, $z_{BB} = 6$, $z_{AB} = 12$ y $z_{BA} = 6$. Debido a este panorama complejo de interacciones, la competitividad entre ellas y los diferentes números de coordinación magnética, la magnetita resulta uno de los óxidos de hierro con propiedades más desafiantes para su estudio y, al mismo tiempo, más interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas. Para ilustrar la riqueza y complejidad de su estructura, la figura 4 muestra una celda unidad de la magnetita compuesta por 56 átomos. Para facilitar la identificación se han resaltado con líneas los ambientes de un par de iones en sitios tetraédricos y octaédricos.

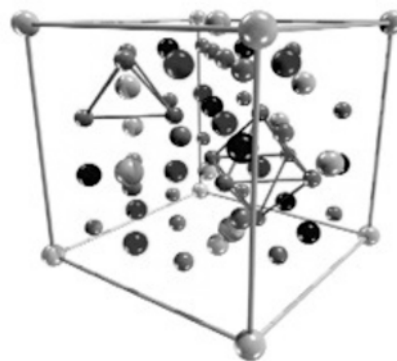


Figura 4. Celda unidad de la magnetita. Se indican, con ayuda de líneas continuas, un sitio tetraédrico y uno octaédrico (nótese el número de iones de oxígeno en torno a cada átomo de hierro). Se usó el siguiente código de colores: gris para oxígenos, gris claro para iones Fe^{3+}_A , gris oscuro para los Fe^{2+}_B y negro para los Fe^{3+}_B

3. ALGUNAS APLICACIONES

La magnetita fue el primer material magnético que el hombre observó en la naturaleza y el primero que utilizó tecnológicamente al introducir con su uso mejoras cruciales en los sistemas de orientación para la navegación (en particular, con el desarrollo de la brújula). Es uno de los óxidos de hierro más abundantes en la naturaleza, y se encuentra naturalmente en muy diversos ambientes, razón por la cual presenta intereses especiales en diferentes campos (Cornell y Schwertmann, 1996; Evans, 1966; Schwertmann y

Cornell, 2000), como se pretende ilustrar con algún detalle a continuación.

Un apasionante tema entre biólogos y naturalistas ha sido el de los métodos de orientación de especies como aves, abejas, tortugas y peces durante sus procesos migratorios. Muchas clases de células y especies animales pueden sintetizar sus propios cristales de magnetita, y se cree que estos hacen parte de mecanismos especiales de magneto-recepción que emplean para orientarse y navegar. En efecto, una de las brújulas más pequeñas conocidas tiene lugar en las llamadas bacterias magnetotácticas, que contienen del orden de medio centenar de nanopartículas de magnetita, con diámetros de entre 20 y 150 nanómetros, que forman estructuras magnéticas de entre 1 y 3 micrómetros de largo (Blakemore, 1975; Osterloh *et al.*, 2005). Estas estructuras se encuentran alineadas en el interior de las células por medio de la acción de una proteína. Es el caso por ejemplo de la *Magnetospirillum magnetotacticum* (Prozorov *et al.*, 2007).

Son amplios los estudios en este campo y múltiples los reportes de identificación de magnetita en los órganos de diversas especies (Lowenstam, 1981; Kerr, 1997; Diebel *et al.*, 2000). En 1999 se informó el descubrimiento de un órgano que podría funcionar como una brújula magnética interna, una línea de cristales de magnetita en la nariz de una especie de trucha (Walker *et al.*, 1997; Mertl, 1999). Han sido de tal relevancia los hallazgos que hoy se cree que la magnetita es el material universal usado por todas las especies de animales que pueden orientarse, aunque persiste la creencia en muchos investigadores de que los animales podrían tener más de un órgano de navegación (Bohannon, 2007).

Por otro lado, en el campo de la cultura y los estudios en paleontología también se ha sugerido otra muy llamativa posibilidad. Se trata de utilizar los resultados de estudios sobre magnetitas en bacterias halladas en excavaciones y cuevas para determinar condiciones ambientales, temperaturas e incluso direcciones de los campos magnéticos terrestres

en épocas ancestrales. Esta posibilidad nace de un hecho interesante: dado su carácter magnético, la magnetita que se usaba como pigmento en las pinturas rupestres puede retener información precisa sobre la dirección del campo magnético terrestre en el momento en que se grabaron por medio del proceso de “congelamiento” de los momentos magnéticos del material durante el secado de las pinturas rupestres (Mandernack *et al.*, 1999; Holden, 2004; Zhu *et al.*, 2004).

Otro aspecto en el que la magnetita ha tenido un papel altamente relevante es el relacionado con estudios de óxidos de hierro en ambientes extraterrestres. Hay numerosos reportes en los que se devela la presencia de magnetita en Marte y otros lugares del sistema solar. Se ha encontrado incluso en el famoso meteorito ALH84001 y se ha relacionado su presencia con fósiles de microorganismos como indicativo posible de la presencia de vida en el pasado en Marte (Klingelhofer *et al.*, 2004; Soderblom *et al.*, 2004; Bibring *et al.*, 2006).

Otra de las útiles aplicaciones actuales de los materiales ferrimagnéticos como la magnetita corresponde a los ferrofluidos. Los métodos para producir ferrofluidos comparten el principio básico de dispersar partículas magnéticas en un fluido cuya composición se basa en agua o aceite, y utilizar algún surfactante (moléculas con cadenas polares largas) que recubra las partículas y evite así su agregación y consecuente sedimentación. Con ello se obtiene un fluido estable con propiedades magnéticas homogéneas. En este punto es importante tener presente que no es posible obtener un líquido magnético simplemente calentando un material ferromagnético hasta su fundición (como Fe, Ni, Co), pues al calentarlo pierde el magnetismo, dado que las temperaturas de transición ferromagnética-paramagnética (temperatura conocida también como temperatura crítica o de Curie) son mucho menores que la de fusión del material.

Dentro de los usos llamativos de los ferrofluidos se puede citar su empleo en ejes de rotación de discos duros, ayudando a mantener sellos de polvo



en los ejes y previniendo desperfectos y mal funcionamiento por contaminantes. También se usan en sistemas de sonido como bocinas y parlantes, elementos que presentan vibración y transformación de impulsos eléctricos en ondas sonoras. Así mismo como componentes de amortiguamiento en motores, dado que ciertas piezas pueden quedar suspendidas en el ferrofluido, con cuyo uso se evita la necesidad de soportes y se disminuyen los efectos de vibración por contactos directos entre partes del motor.

Una aplicación muy valiosa para la industria y los procesos de reciclaje consiste en la separación de metales de desperdicio. Actualmente se emplean grandes tanques llenos con ferrofluidos, ante todo basados en magnetita, en los que se sumergen los residuos de chatarra metálica de diferentes industrias. La separación de los diferentes metales se logra controlando la densidad (o la viscosidad) del ferrofluido por medio de la variación de la temperatura y la aplicación de campos magnéticos de intensidad variable. Con esto se logra que trozos de diferentes metales floten en instantes distintos (dependiendo de la densidad del ferrofluido), permitiendo su extracción y recuperación de manera diferenciada. También se ha implementado el uso de los ferrofluidos en sensores de aceleración o “acelerómetros”, dispositivos en los que se registran cambios en la posición de un imán que levita sobre el ferrofluido. Además presentan aplicaciones ópticas, en cuanto exhiben propiedades como birrefringencia magnética y dicroísmo; con ellos se diseñan interruptores o *switches* ópticos y obturadores. Una más es la posibilidad de usarlos en el campo de la seguridad bancaria, al emplearse en el desarrollo de tintas magnéticas, lectores y medios de grabación magnética.

Como aplicaciones más llamativas y sorprendentes en el creciente campo de la biomedicina podemos citar diversos estudios sobre el uso de nanopartículas de magnetita como agente de contraste en imágenes de resonancia magnética para efectos de diagnóstico médico (Raj y Moskowitz, 1990; Brähler *et al.*, 2006) y como agente de transporte y dosifica-

ción eficaz de medicamentos en lo que en inglés se conoce como “*drug targeting delivery*” (Philipse, van Bruggen y Pathmamanoharan, 1994). En este caso el concepto consiste en generar sistemas “inteligentes” de dosificación con características especiales como la posibilidad de controlar el desprendimiento de una droga –o cualquier sustancia activa– por medio de la producción de un estímulo externo tal como un cambio de temperatura o de pH. Generalmente la estructura de la sustancia que se aplica es del tipo *core-shell*, consistente en un núcleo o *core* de material magnético como magnetita y una corteza de recubrimiento o *shell* de algún polímero biocompatible (termosensible y biodegradable) (Fritzsche y Taton, 2003; Allen y Cullis, 2004; Zhang, Srivasfava y Misra, 2007). Por sus características biocompatibles la magnetita es quizá uno de los óxidos más empleados en aplicaciones biomédicas. El rasgo de “termosensible” es muy importante si se requiere controlar la zona o lugar de descarga y la cantidad de medicamento de acuerdo con algún patrón específico de dosificación. Estos materiales “inteligentes” se pueden guiar a las ubicaciones deseadas por medio de campos magnéticos externos y luego generar un cambio de temperatura aplicando un campo magnético alterno en la zona afectada, de forma que se realice la liberación del medicamento. De esta manera puede incrementarse de forma sustancial la eficiencia en su transporte y al mismo tiempo disminuir efectos secundarios no deseados por aplicación indiscriminada en otras porciones de tejido vecino (Kim *et al.*, 2003; Gómez-Lopera *et al.*, 2006; Fu *et al.*, 2007).

En los últimos quince años se ha experimentado en usos biomédicos sobre animales en las que se emplean partículas con núcleos de óxidos con recubrimientos de azúcares para atacar algunos tipos de cáncer localizados. Así, estas partículas ingresan a las células cancerosas y mediante la aplicación de campos magnéticos alternos se induce hipertermia en la región afectada, aumentando la temperatura por unos minutos a unos 45 °C, debido a la fricción generada por el movimiento de las partículas, con la consecuente eliminación del tejido afectado (Tada *et al.*, 2007).

Para finalizar este paso por las aplicaciones biomédicas cabe mencionar los trabajos más recientes del Grupo de Magnetismo del Centro Atómico de Bariloche en Argentina, en forma conjunta con la Facultad de Medicina de la Universidad de Buenos Aires. Allí han avanzado en una técnica para tratar el problema de desprendimiento de retina. La idea es insertar un imán pequeño en la parte posterior del ojo afectado y luego inyectar una solución de nanopartículas de magnetita que resultan atraídas por el imán y en su trayectoria empujan la retina devolviéndola a su posición normal. Este es un tratamiento promisorio que ya se ha probado con éxito en conejos y cerdos; está en la fase inicial de la experimentación en ojos humanos y se encuentra en proceso de solicitud de patente en organismos de Argentina y Estados Unidos [Fuente: Roberto Zysler, CAB Argentina, comunicación personal].

Por otro lado, uno de los aspectos más recientes hacia los que se ha dirigido la atención es que la magnetita ha resultado un excelente candidato para usos en el campo de la espintrónica, debido al alto grado de polarización en una de las sub-bandas de espín en el nivel de Fermi a temperatura ambiente (Kim *et al.*, 1997; Jordan *et al.*, 2001; Zhu, Yao y Liu, 2006; Arisi *et al.*, 2007), brindando la posibilidad de obtener corrientes de espines altamente polarizadas. Este es un novedoso campo de la nanotecnología relacionado con la dinámica y procesos de transferencia de información basados en el transporte del espín (en lugar de la carga eléctrica) de un sistema para diseñar dispositivos funcionales. Entre las motivaciones para trabajar en el campo de la espintrónica está la creciente demanda pública por incrementar cada vez más la velocidad y disminuir el tamaño de los dispositivos electrónicos, además entre los potenciales beneficios se cuenta la posibilidad de desarrollar computadores en los que una única unidad se utilice como dispositivo de cómputo y almacenamiento, con menores niveles de consumo, o aun más, la posibilidad de diseñar dispositivos conceptualmente innovadores en los que se combinen las prestaciones funcionales conocidas con algunas otras novedosas.

4. SIMULACIONES Y TRABAJOS TEÓRICOS

En el desarrollo de la ciencia moderna, y apoyado con el gran avance en los recursos computacionales, además del estudio teórico y el aporte fundamental del enfoque experimental, se cuenta en la actualidad con el magnífico complemento de los estudios basados en las simulaciones computacionales. Es así como la tríada teoría-experimentación-simulación se ha convertido en una herramienta de inmenso valor en el actual devenir del proceso de generación de conocimiento científico. Desde el punto de vista de investigación básica es indudable que la magnetita se ha estudiado en forma extensa, más que todo por medio de técnicas experimentales, y más recientemente por medio de los estudios computacionales en películas o nanopartículas de este compuesto. En particular, entre los trabajos de simulaciones computacionales podemos mencionar el de Fukuma y Dunlop (1997), quienes llevaron a cabo una simulación de Monte Carlo de las estructuras de dominio bidimensional en la magnetita con un modelo micromagnético, aunque sin considerar efectos del espesor del material sobre sus resultados. Otro trabajo como el de Voogt *et al.* (1998) revela la existencia de un comportamiento superparamagnético en películas ultradelgadas de magnetita crecidas epitaxialmente sobre sustratos de MgO. Cabe también mencionar los cálculos sobre sistemas de granos basados en modelos de micromagnetismo (Williams y Wright, 1998; Muxworthy y Williams, 1999). Y se registra en los años recientes, la aparición de trabajos en temas como efectos de tamaño o propiedades de nanopartículas en este tipo de materiales complejos, de modo particular en la magnetita, que exhiben características especiales ya mencionadas, como la valencia mixta, competitividad entre integrales de intercambio, variedad en los números de coordinación de sus átomos constituyentes, etc. En lo que se refiere a sistemas con dimensiones reducidas se sabe que sus propiedades magnéticas se encuentran muy influenciadas por efectos superficiales y de tamaño finito, aumentando su importancia al disminuir el tamaño



del sistema, pues la relación entre la superficie y el volumen en estas estructuras nanoscópicas puede hacerse muy grande. Los efectos de tamaño finito se deben al tamaño nanométrico de la partícula, mientras que los efectos de superficie se relacionan con el rompimiento de la simetría cristalina del material en los bordes de cada partícula y con el hecho de que cuanto más pequeña es la estructura, más átomos formarán parte de su superficie. Estos efectos se manifiestan en nanopartículas y películas delgadas por comportamientos anómalos en las propiedades magnéticas si se comparan con las propiedades del material masivo. La caracterización magnética de estos sistemas ha generado controversia sobre la distinción entre contribuciones a las propiedades magnéticas provenientes de los efectos de tamaño finito y de superficie. Por ejemplo, se han reportado explicaciones diferentes al efecto de reducción de la magnetización de saturación. Algunos modelos iniciales postulaban la existencia de una capa magnética “muerta” inducida por la desmagnetización de los espines de la superficie, lo que causa una reducción en la magnetización de saturación debido a su respuesta paramagnética. En trabajos más recientes dedicados al estudio de diferentes óxidos ferrimagnéticos se observó, por medio de varias técnicas experimentales, una inclinación aleatoria de los espines en la superficie (efecto conocido como *spin canting*), causada por la competición de las interacciones (Coey, 1971; Morrish y Haneda, 1981; Kodama *et al.*, 1996). Varios autores discutieron el origen de estos ordenamientos no colineales de espines basados en efectos de superficie (Morrish y Haneda, 1981; Yamada *et al.*, 1983; Haneda y Morrish, 1988) y otros más basados en efectos de tamaño finito (Pankhurst y Pollard, 1991; Parker *et al.*, 1993; Kodama, Makhlof y Berkowitz, 1997), aunque no se han logrado hasta el momento conclusiones definitivas, y el campo de estudio permanece abierto.

Por otro lado, las partículas ferrimagnéticas de óxidos de hierro exhiben fenómenos singulares a baja temperatura. Los experimentos han mostrado ciclos de histéresis que no se saturan aun a campos

de hasta 7 T (Dormann *et al.*, 1998), lo cual indica que los campos de anisotropía no son el único mecanismo responsable para la inversión de la magnetización. También se han observado ciclos de histéresis con valores más bajos de magnetización, en comparación con el material en *bulk*; así como ciclos desplazados (*exchange bias*). Aún es objeto de amplia controversia si estos fenómenos pueden deberse a las propiedades intrínsecas de las partículas (estados de *spin-glass* en la superficie), según Kodama, Makhlof y Berkowitz (1997), o si se deben a un comportamiento magnético colectivo inducido por las interacciones entre partículas, que es la posición de Mørup y Tronc (1994), Dormann *et al.* (1998) y Jönsson y Nordbland (2000).

Aunque en los últimos años se han publicado algunos trabajos que incluyen unos u otros aspectos, hasta el momento no hay un modelo que responda por una explicación completa de todos los fenómenos mencionados. En lo que sigue, y con la intención de mostrar al lector un breve panorama de trabajos de relevancia, se mencionarán brevemente algunos estudios previos sobre modelos de partículas individuales en diferentes tipos de materiales magnéticos.

Tanto Dimitrov y Wysin en 1994 y 1995, como Kachkachi y Dimian en 2002 presentaron la influencia de la anisotropía de superficie sobre la histéresis de cúmulos esféricos y cúbicos de material ferromagnético por medio del modelo de Heisenberg, resolviendo la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert. Además, mostraron que algunas características en el proceso de inversión de la magnetización se relacionan con el comportamiento de los espines en la superficie de partículas pequeñas. Estos autores observaron un incremento de la coercitividad con la disminución del tamaño de cúmulo en los ciclos, debido a la inversión de los espines de superficie a diferentes campos, sin embargo, no consideraron los efectos de temperatura finita. Quizá uno de los primeros modelos a escala atómica del comportamiento magnético de nanopartículas ferrimagnéticas individuales se debe a Kodama y Berkowitz (1999).

Luego, Iglesias y Labarta (2001) incluyeron el estudio de las propiedades magnéticas de una partícula de maghemita (un estado oxidado de la magnetita, con fórmula molecular $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) inmersa en un campo magnético externo, usando simulaciones de Monte Carlo sobre un modelo de Ising con interacciones de intercambio a primeros vecinos. Implementaron condiciones de frontera periódica para simular las propiedades *bulk* y compararon sus resultados con los de la partícula esférica (condiciones de frontera libre) para evidenciar el rol de la superficie sobre las propiedades magnéticas anómalas a baja temperatura.

Restrepo *et al.* (2004) consideraron los efectos de anisotropía de superficie y vacancias en nanopartículas ferromagnéticas utilizando un hamiltoniano de Heisenberg clásico con interacciones a primeros vecinos en simulaciones de Monte Carlo. Los resultados muestran variaciones grandes respecto al comportamiento monodominio y sugieren un panorama de múltiples valles para la energía (asociado a metaestabilidad) al considerar las vacancias y aumentar la anisotropía en la superficie. Lahlou-Mimi y Greneche (1995) estudiaron el fenómeno de frustración magnética en un material antiferromagnético con simetría cúbica. Estimaron los valores de las constantes de intercambio para interacciones a primeros y segundos vecinos y discutieron la configuración magnética predicha por la simulación para el sistema a cero grados Kelvin. Más recientemente, Iglesias, Valencia y Labarta (1999) e Iglesias y Labarta (2000) presentaron resultados de simulaciones de Monte Carlo-Heisenberg sobre ordenamiento magnético en modelos de películas delgadas con anisotropía perpendicular y estudiaron la dependencia de la historia magnética con estados metaestables con interacciones dipolares. Mostraron que su modelo puede reproducir las diferentes configuraciones magnéticas que tienen lugar en muestras reales y estudiaron las configuraciones de estado base del sistema en un rango amplio de valores de los parámetros de interacción.

De Biasi y sus colaboradores estudiaron por simulaciones de Monte Carlo-Metropolis el comportamiento de nanopartículas ferromagnéticas amorfas dispersas en una matriz polimérica. Emplearon un modelo *core-shell* para las partículas, consistente en un núcleo ferromagnético ordenado y una capa superficial desordenada. Encontraron que la anisotropía de superficie y la interacción de intercambio *core-superficie* cumplen un papel clave en la determinación del comportamiento magnético del sistema a baja temperatura y de la dependencia térmica del campo coercitivo y la magnetización de remanencia (De Biasi *et al.*, 2005).

Vale mencionar que en los últimos años el estudio de aspectos relacionados con el magnetismo de superficies se ha convertido en un campo de alta actividad. En particular hay gran interés en torno a la forma en que la anisotropía de superficie puede incidir sobre las propiedades magnéticas cruciales de las nanoestructuras. Dentro de los resultados recientes del grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica y del grupo de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia, considerando la anisotropía superficial como un parámetro en la simulación de nanoestructuras esféricas basadas en magnetita, se encontraron diferentes tipos de estructuras magnéticas que podría adoptar una nanopartícula de magnetita bajo la acción de diferentes ambientes (Mazo-Zuluaga, Restrepo y Mejía-López, 2007, 2008a, 2008b; Mazo-Zuluaga *et al.*, 2009). Se ha investigado en nanopartículas de magnetita la relación entre la estequiometría, el tamaño de partícula y propiedades magnéticas, mediante el uso de simulaciones de Monte Carlo en el marco de un modelo *core-shell* (Mazo-Zuluaga, Restrepo y Mejía-López, 2008b). En ese trabajo se encontró que la temperatura crítica es menor que la de la magnetita en *bulk*, debido a la presencia de enlaces perdidos en la superficie. Además, se encontró que existe un diámetro de alrededor de 5 nm, por debajo del cual se hace más notable la pérdida de estequiometría de las partículas y sobre el cual las nanopartículas se pueden considerar altamente estequiométricas. En



otro estudio se exploraron los efectos de los diferentes recubrimientos sobre una partícula (Mazo-Zuluaga, Restrepo y Mejía-López, 2007, 2008a). Para esto se llevaron a cabo simulaciones con diferentes valores de anisotropía superficial. Los resultados indican que el estado magnético resultante depende en gran medida del signo y la magnitud de la relación entre la anisotropía de superficie y la anisotropía del *bulk*. Para valores positivos de esta relación, la magnetización decrece un poco y se obtiene un estado tipo “estrangulado”, que se caracteriza por espines inclinados en la superficie. Por encima de cierto valor crítico de la anisotropía superficial, la magnetización casi se anula y surge un estado cuasi radial o tipo “erizo”. En contraste, para valores negativos muy altos de la anisotropía de superficie, se obtiene una configuración de dos polos, conocida como tipo “alcachofa”. El efecto de la anisotropía de superficie sobre la histéresis y propiedades de *exchange bias* de partículas de diferentes diámetros, así como las dependencias con las térmicas del campo coercitivo y la susceptibilidad magnética, también se consideraron en un estudio anterior (Mazo-Zuluaga *et al.*, 2009). Los resultados de este trabajo sugieren que la magnitud de la constante de anisotropía de superficie podría actuar como una fuerza motriz que lleva a la superficie a un proceso de anclado fuerte de los espines y, en consecuencia, a la aparición del fenómeno de *exchange bias*. Así mismo, para aprovechar la fortaleza del tratamiento analítico y complementar el conocimiento de las nanopartículas de magnetita, en otro estudio se ha explorado teórica y computacionalmente el diagrama de fases magnético resultante (Mejía-López y Mazo-Zuluaga, 2011). En, resumen, en estos trabajos se evaluaron las condiciones que pueden dar lugar al efecto de *exchange bias*, efecto de altísima relevancia en el actual campo de la nanociencia, y se encontraron los diferentes estados magnéticos que adoptan estas nanopartículas como función de su tamaño y las condiciones de su entorno. Los resultados allí obtenidos sugieren un posible método de control de las propiedades de sistemas nanoparticulados por medio del control del tamaño, unido a la posibilidad de

controlar los valores de anisotropía de superficie, por ejemplo, mediante distintos recubrimientos, lo que da lugar a comportamientos y estructuras magnéticas claramente diferenciadas.

Las citadas características hacen de estas nanopartículas sistemas bien atractivos para potenciales aplicaciones tecnológicas, en cuanto permiten el diseño de nuevos dispositivos magnéticos y el mejoramiento del desempeño de las existentes, como sensores magnéticos o memorias magnéticas de acceso aleatorio MRAM (Zhou, Zhang y Deng, 2010).

5. A MODO DE CONCLUSIÓN

Actualmente se dedican grandes esfuerzos en física a la determinación experimental y el análisis teórico de las propiedades eléctricas, ópticas, térmicas y magnéticas de los nanomateriales. La investigación orientada al conocimiento de las propiedades magnéticas de los materiales se mantiene como un tema de actualidad y alta importancia en ciencia y tecnología. Más aun, de esta revisión es evidente el gran interés por las técnicas de simulación y su aplicación en los fenómenos mencionados. Todos estos esfuerzos han contribuido a enfocar la atención en variados sistemas magnéticos y han permitido aumentar de algún modo la comprensión de fenómenos que presentan ahora tanta controversia en investigación básica y experimental.

De particular relevancia para esta revisión han resultado las nanoestructuras conformadas por películas delgadas o nanopartículas de materiales ferrimagnéticos como la magnetita. Por todas estas razones cabe llamar la atención sobre la pertinencia de abordar el estudio de los óxidos de hierro y sus diversas propiedades magnéticas apelando a un enfoque complementario y multidisciplinar que permita el uso de la teoría y los métodos experimentales y computacionales. Para esto se requiere tener un conocimiento profundo de las propiedades físicas de los materiales de interés, partiendo de su estructura magnética y cristalina. Además de la

información detallada que se puede obtener por vía experimental, resulta apropiado complementar el conocimiento con los resultados de simulaciones computacionales que aportan claves en la línea de dilucidar la física involucrada en el nivel atómico. Para ello es importante contar con estrategias de simulación efectivas en las que se implemente el mayor número de condiciones reales del sistema de estudio. Es este el punto de surgimiento de la simulación teórico-computacional como herramienta valiosa para obtener información relevante de un determinado fenómeno o proceso físico y complementar con el poderío del quehacer experimental y la sutileza y elegancia del trabajo teórico. Queda como aspiración del autor que esta revisión resulte útil como referencia académica para futuros interesados en esta apasionante área del magnetismo y la nanotecnología.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se culminó con el apoyo de la Universidad de Antioquia mediante el "Programa de Dedicación Exclusiva", más el proyecto 279-2009 Colciencias-Canicyt y "Sostenibilidad" de los Grupos GES y GICM. El autor agradece especialmente a los doctores José Mejía López, de la Pontificia Universidad Católica de Chile, Johans Restrepo, de la Universidad de Antioquia, y Jean Marc Greneche e Iván Labaye, de la Université du Maine, Francia, por interesantes discusiones en torno a los temas aquí tratados.

REFERENCIAS

- Alvisatos, A. Paul; Johnsson, Kai P.; Peng, Xiaogang; Wilson, Troy E.; Loweth, Colin J.; Bruchez, Marcel P. and Schultz, Peter G. (1996). "Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA". *Nature*, vol. 382, pp. 609-611.
- Allen, Teresa M. and Cullis, Pieter R. (2004). "Drug delivery systems: Entering the mainstream". *Science*, vol. 303, No. 5665 (March), pp. 1818-1822.
- Arisi, E.; Bergenti I.; Cavallini, M.; Murgia, M.; Riminucci, A.; Ruani, G. and Dediu, V. (2007). "Room temperature deposition of magnetite thin films on organic substrate". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, No. 2, pp. 410-412.
- Baibich, Mario Norberto; Broto J. M.; Fert A.; Nguyen Van Dau, F.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A. and Chazelas, J. (1988). "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices". *Physical Review Letters*, vol. 61, No. 21 (November), pp. 2472-2475.
- Bibring, Jean-Pierre; Langevin, Yves; Mustard, John F.; Arvidson, Raymond; Gendrin, Aline; Gondet, Brigitte; Mangold, Nicolas; Pinet, P.; Forget, F. and The Omega Team (2006). "Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data". *Science*, vol. 312, No. 5772, pp. 400-404.
- Blakemore, Richard (1975). "Magnetotactic bacteria". *Science*, vol. 190, No. 4212 (October), pp. 377-379.
- Bohannon, John (2007). "A home for Maori science". *Science*, vol. 318, No. 5852 (November), p. 907.
- Brähler, M.; Georgieva, R.; Buske, N.; Müller, A.; Müller, S.; Pinkernelle, J.; Teichgräber, U.; Voigt, A. and Bäuml, H. (2006). "Magnetite-loaded carrier erythrocytes as contrast agents for magnetic resonance imaging". *Nano Letters*, vol. 6, No. 11, pp. 2505-2509.
- Coe, J. M. D. (1971). "Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites". *Physical Review Letters*, vol. 27, No. 17 (October), pp. 1140-1142.
- Cornell, Rochelle M. and Schwertmann, Udo. *The iron oxides*. Weinheim, Germany: VCH, 1996.
- De Biasi, E.; Zysler, R. D.; Ramos, C. A.; Romero, H. and Fiorani, D. (2005). "Surface anisotropy and surface-core interaction in Co-Ni-B and Fe-Ni-B dispersed amorphous nanoparticles". *Physical Review B*, vol. 71, No. 10 (March), pp. 104408 (1-6).
- Diebel, Carol E.; Proksch, Roger; Green, Colin R.; Neilson, Peter and Walker, Michael M. (2000). "Magnetite defines a vertebrate magnetoreceptor". *Nature*, vol. 406, No. 6793 (July), pp. 299-302.
- Dimian, M. and Kachkachi, H. (2002). "Effect of surface anisotropy on the hysteretic properties of a magnetic particle". *Journal of Applied Physics*, vol. 91, No. 10 (May), pp. 7625-7627.
- Dimitrov, D. A. and Wysin, Gary M. (1994). "Effects of surface anisotropy on hysteresis in fine magnetic particles". *Physical Review B*, vol. 50, No. 5 (August), pp. 3077-3084.
- Dimitrov, D. A. and Wysin, G. M. (1995). "Magnetic properties of spherical fcc clusters with radial surface anisotropy". *Physical Review B*, vol. 51, No. 17 (May), pp. 11947-11950.



- Dormann, J. L.; Cherkaoui, R.; Spinu, L.; Noguès, M.; Lucari, F.; D'Orazio, F.; Fiorani, D.; Garcia, A.; Tronc, E. and Jolivet J. P. (1998). "From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 187, No. 2, (August), pp. L139-L144.
- Evans, R. C. *An introduction to crystal chemistry*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1966.
- Fritzsche, Wolfgang and Taton, T. Andrew. (2003). "Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection". *Nanotechnology*, vol. 14, No. 12, pp. R63-R73.
- Fu, Qiang; Rama Rao, G. V.; Ward, Timothy L.; Lu, Yunfeng; and Lopez, Gabriel P. (2007). "Thermoresponsive transport through ordered mesoporous silica/PNIPAAm copolymer membranes and microspheres". *Langmuir*, vol. 23, No. 1, pp. 170-174.
- Fukuma, K. and Dunlop, D. J. (1997). "Monte Carlo simulation of two-dimensional domain structures in magnetite". *Journal of Geophysical Research*, vol. 102, No. B3 (March), pp. 5135-5143.
- Gómez-Lopera, Salvador; Arias, José L.; Gallardo, Visitation and Delgado, Ángel V. (2006). "Colloidal stability of magnetite/poly(lactic acid) core/shell nanoparticles". *Langmuir*, vol. 22, pp. 2816-2821.
- Grafoute, Moussa. "Étude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique". Thèse de doctorat (Physique) Université du Maine, Le Mans, France, 2004.
- Haneda, K. and Morrish, A. H. (1988). "Noncollinear magnetic structure of CoFe₂O₄ small particles". *Journal of Applied Physics*, vol. 63, No. 8 (April), pp. 4258-4260.
- Holden, Constance (2004). "Magnetic art". *Science*, vol. 305, No. 5684, p. 603.
- Iglesias, Oscar; Valencia, A. and Labarta, Amílcar J. (1999). "Monte Carlo simulation of the magnetic ordering in thin films with perpendicular anisotropy". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 196-197 (May), pp. 819-820.
- Iglesias, Oscar and Labarta, Amílcar J. (2000). "Magnetic history dependence of metastable states in thin films with dipolar interactions". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 221, No. 1-2 (November), pp. 149-157.
- Iglesias, Oscar and Labarta, Amílcar J. (2001). "Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations". *Physical Review B*, vol. 63, No. 18, pp. 184416-1 - 184416-11.
- Jönsson, P. and Nordbländ, P. (2000). "Comment on «Erasing the glassy state in magnetic fine particles»". *Physical Review B*, vol. 62, No. 2 (July), p. 1466.
- Jordan, Andreas; Scholz, Regina; Maier-Hauff, Klaus; Johannsen, Manfred; Wust, Peter; Nadobny, Jacek; Schirra, Hermann; Schmidt, Helmut; Deger, Serdar; Loening, Stefan; Lanksch, Wolfgang and Felix, Roland. (2001). "Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 225, No. 1-2, pp. 118-126.
- Kachkachi, H. and Dimian, M. (2002). "Hysteretic properties of a magnetic particle with strong surface anisotropy". *Physical Review B*, vol. 66, No. 17 (December), pp. 174419-1 - 174419-11.
- Kerr, Richard A. (1997). "Martian 'microbes' cover their tracks". *Science*, vol. 276, No. 5309 (April), pp. 30-31.
- Kim, Do Kyung.; Mikhaylova, Maria; Zhang, Yu and Muhammed, Mamoun (2003). "Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles". *Chemistry of Materials*, vol. 15, No. 8 (March), pp. 1617-1627.
- Kim, Y. J.; Westphal, C.; Ynzunza, R. X.; Galloway, H. C.; Salmeron, M.; Van Hove, M. A. and Fadley, C. S. (1997). "Interlayer interactions in epitaxial oxide growth: FeO on Pt(111)". *Physical Review B*, vol. 55, No. 20 (May), pp. R13448-R13451.
- Kiwi, Miguel (2001). "Exchange bias theory". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, No. 3, pp. 584-595.
- Klingelhöfer, G.; Morris, R. V.; Bernhardt, B.; Schröder, C.; Rodionov, D. S.; de Souza Jr., P. A.; Yen, A.; Gellert, R.; Evlanov, E. N.; Zubkov, B.; Foh, J.; Bonnes, U.; Kankleit, E.; Gütlich, P.; Ming, D. W.; Renz, F.; Wdowiak, T.; Squyres, S. W. and Arvidson, R. E. (2004). "Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer". *Science*, vol. 306, No. 5702 (December) pp. 1740-1745.
- Kodama, Richard H. and Berkowitz, Ami E. (1999). "Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles". *Physical Review B*, vol. 59, No. 9 (March), pp. 6321-6336.
- Kodama, Richard H.; Berkowitz, Ami E.; McNiff, E. J. and Foner, S. (1996). "Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles". *Physical Review Letters*, vol. 77, No. 2, pp. 394-397.
- Kodama, Richard H.; Makhlof, S. A. and Berkowitz, Ami E. (1997). "Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles". *Physical Review Letters*, vol. 79, No. 7 (August), pp. 1393-1396.

- Lahlou-Mimi, M. and Greneche, J. M. (1995). "Computer simulation and magnetic frustration in cubic antiferromagnets". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 150, No. 2 (October), pp. 263-269.
- Lowenstam, Heinz Adolf. (1981). "Minerals formed by organisms". *Science*, vol. 211, No. 4487 (March), pp. 1126-1131.
- Mandernack, Kevin W.; Bazylinski Dennis A.; Shanks, Wayne C. and Bullen, Thomas D. (1999). "Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria". *Science*, vol. 285, pp. 1892-1896.
- Mazo-Zuluaga, Johan; Muñoz, F.; Restrepo, Johans and Mejía-López, José (2009). "Surface anisotropy, hysteric, and magnetic properties of magnetite nanoparticles: A simulation study". *Journal of Applied Physics*, vol. 105, No. 12 (June), pp. 123907 (1-10).
- Mazo-Zuluaga, Johan; Restrepo, Johans and Mejía-López, José (2007). "Surface anisotropy of a Fe_3O_4 nanoparticle: A simulation approach". *Physica B: Condensed Matter*, vol. 398, No. 2 (September), pp. 187-190.
- Mazo-Zuluaga, Johan; Restrepo, Johans and Mejía-López, José (2008a). "Influence of non-stoichiometry on the magnetic properties of magnetite nanoparticles". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, No. 19 (April), pp. 195213 (1-6).
- Mazo-Zuluaga, Johan; Restrepo, Johans and Mejía-López, José (2008b). "Effects of surface anisotropy on the magnetic properties of magnetite nanoparticles: A Heisenberg-Monte Carlo study". *Journal of Applied Physics*, vol. 103, No. 11 (June), pp. 113906 - 113906-8.
- Meiklejohn, William H. and Bean, Charles P. (1956). "New magnetic anisotropy". *Physical Review*, vol. 102, No. 5, pp. 1413-1414.
- Meiklejohn, William H. and Bean, Charles P. (1957). "New magnetic anisotropy". *Physical Review*, vol. 105, No. 3, pp. 904-913.
- Mejía-López, José and Mazo-Zuluaga, Johan (2011). "Energy contributions in magnetite nanoparticles: Computation of magnetic phase diagrams, theory, and simulation". *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, No. 12, pp. 7115-7125.
- Mertl, Melissa. (1999). "Magnetic cells: Stuff of legend?". *Science*, vol. 283, No. 5403 (February), p. 775.
- Mohanpuria, P.; Rana, N. K. and Yadav, S. K. J. (2008). "Biosynthesis of nanoparticles: Technological concepts and future applications". *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, pp. 507.
- Morrish, A. H. and Haneda, K. (1981). "Magnetic structure of small NiFe_2O_4 particles". *Journal of Applied Physics*, vol. 52, No. 3 (March), pp. 2496-2498.
- Mørup, Steen and Tronc, Elisabeth E. (1994). "Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles". *Physical Review Letters*, vol. 72, No. 20 (May), pp. 3278-3281.
- Muxworthy, A. R. and Williams, W. (1999). "Micromagnetic models of pseudo-single domain grains of magnetite near the Verwey transition". *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, No. B12, pp. 29203-29217.
- Nogués, Josep; Sort, J.; Langlais, V.; Skumryev, V.; Suriñach, S.; Muñoz, J. S. and Baró, M. D. (2005). "Exchange bias in nanostructures". *Physics Reports*, vol. 422, No. 3 (December), pp. 65-117.
- Nogués, Josep and Schuller, Ivan K. (1999). "Exchange bias". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, No. 2, pp. 203-232.
- Osterloh, Frank E.; Hiramatsu, Hiroki; Dumas, R. K. and Liu, Kai (2005). " Fe_3O_4 - LiMo_3Se_3 nanoparticle clusters as superparamagnetic nanocompasses". *Langmuir*, vol. 21, No. 21, pp. 9709-9713.
- Pankhurst, Q. A. and Pollard, R. J. (1991). "Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles". *Physical Review Letters*, vol. 67, No. 2 (July), pp. 248-250.
- Parker, F. T.; Foster, M. W.; Margulies, D. T. and Berkowitz, A. E. (1993). "Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in γ - Fe_2O_3 particles". *Physical Review B*, vol. 47, No. 13 (April), pp. 7885-7891.
- Philipse, Albert P.; van Bruggen, Michel P. B. and Pathmanoharan, Chellapah (1994). "Magnetic silica dispersions: Preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core". *Langmuir*, vol. 10, No. 1 (January), pp. 92-99.
- Prozorov, Tanya; Palo, Pierre; Wang, Lijun; Nilsen-Hamilton, Marit; Jones, DeAnna; Orr, Daniel; Mallapragada, Surya K.; Narasimhan, Balaji; Canfield, Paul C. and Prozorov, Ruslan (2007). "Cobalt ferrite nanocrystals: Out-performing magnetotactic bacteria". *ACS-Nano*, vol. 1, No. 3 (October), pp. 228-233.
- Raj, K. and Moskowitz, R. (1990). "Commercial applications of ferrofluids". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 85, No. 1-3 (April), pp. 233-245.
- Restrepo, J. Johans; Labaye, Y.; Berger, L. and Greneche, J. M. (2004). "Effects of surface anisotropy and vacancies in ferromagnetic nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, No.1, pp. 681-682.



- Schwertmann, Udo and Cornell, Rochelle M. "Iron oxides in the laboratory". Weinheim, Germany: VCH, 2000.
- Scott, J. F. (2007). "Applications of modern ferroelectrics". *Science*, vol. 315, No. 5814 (February), pp. 954-959.
- Siegel, Richard W. (1993). "Nanostructured materials –mind over matter–". *Nanostructured Materials*, vol. 3, No. 1-6, pp. 1-18.
- Soderblom, L. A. et al. (and other 43 authors). (2004). "Soils of Eagle crater and Meridiani Planum at the Opportunity Rover landing site". *Science*, vol. 306, No. 5702, pp. 1723-1726.
- Spaldin, Nicola A. and Fiebig, Manfred (2005). "The renaissance of magnetoelectric multiferroics". *Science*, vol. 309, No. 5733 (July), pp. 391-392.
- Sun, Shouheng; Murray, C. B.; Weller, Dieter; Folks, Liesl and Moser, Andreas (2000). "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices". *Science*, vol. 287, pp. 1989-1992.
- Tada, Dayane B.; Vono, Lucas L. R.; Duarte, Evandro L.; Itri, Rosangela; Kiyohara, Pedro K.; Baptista, Maurício S. and Ross, Liane M. (2007). "Methylene blue-containing silica-coated magnetic particles: A potential magnetic carrier for photodynamic therapy". *Langmuir*, vol. 23, pp. 8194-8199.
- Tobia, D.; De Biasi, E.; Granada, E.; Troiani, H. E.; Zampieri, G.; Winkler, E. and Zysler, R. D. (2010). "Evolution of the magnetic anisotropy with particle size in antiferromagnetic Cr₂O₃ nanoparticles". *Journal of Applied Physics*, vol. 108, No. 10, pp. 104303-1 - 104303-8.
- Vargas, J. M. and Zysler, R. D. (2005). "Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles". *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1474-1476.
- Voigt, F. C.; Palstra, T. T. M.; Niesen, L.; Rogojanu, O. C.; James, M. A. and Hibma, T. (1998). "Superparamagnetic behavior of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films". *Physical Review B*, vol. 57, No. 14, pp. R8107-R8110.
- Walker, Michael M.; Diebel, Carol E.; Haugh, Cordula V.; Pank-hurst, Patricia M.; Montgomery, John C. and Green, Colin R. (1997). "Structure and function of the vertebrate magnetic sense". *Nature*, vol. 390, No. 6658 (November), pp. 371-376.
- Williams, W. and Wright, T. M. (1998). "High-resolution micromagnetic models of fine grains of magnetite". *Journal of Geophysical Research*, vol. 103, No. B12, pp. 30537-30550.
- Yamada, O.; Ono, F.; Nakai, I.; Maruyama, H.; Ohta, K. and Suzuki, M. (1983). "Comparison of magnetic properties of Fe-Pt and Fe-Pd invar alloys with those of Fe-Ni invar alloys". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 31-34, No. 1, pp. 105-106.
- Zhang, J. L.; Srivastava, R. S. and Misra, R. D. K. (2007). "Core-shell magnetite nanoparticles surface encapsulated with smart stimuli-responsive polymer: Synthesis, characterization, and LCST of viable drug-targeting delivery system". *Langmuir*, vol. 23, No.11, pp. 6342-6351.
- Zheng, R. K.; Gu, H.; Xu, B.; Fung, K.K.; Zhang, X.X. and Ringer, S.P. (2006). "Self-assembly and self-orientation of truncated octahedral magnetite nanocrystals". *Advanced Materials*, vol. 18, No. 18, pp. 2418-2421.
- Zhou, Peiheng; Zhang, Li and Deng, Longjiang (2010). "Spin wave mode transition induced by surface anisotropy and characteristic length in magnetic nanoparticles". *Applied Physics Letters*, vol. 96, No. 11 (March), pp. 112510 - 112510-3.
- Zhu, R. X.; Potts, R.; Xie, F.; Hoffman, K. A.; Deng, C. L.; Shi, C. D.; Pan, Y. X.; Wang, H. Q.; Shi, R. P., Wang, Y. C.; Shi, G. H. and Wu, N. Q. (2004). "New evidence on the earliest human presence at high northern latitudes in northeast Asia". *Nature*, vol. 431, No. 7008 (September), pp. 559-562.
- Zhu, L.; Yao, K. L. and Liu, Z. L. (2006). "First-principles study of the polar (111) surface of Fe₃O₄". *Physical Review B*, vol. 74, No. 3, pp. 035409-1 - 035409-10.