

“EXCHANGE BIAS” EN NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA

J. Restrepo^{1,2}, Y. Labaye³ y J. M. Greneche³

¹*Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia. Medellín-Colombia*

²*Grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica, Instituto de Física, Universidad de Antioquia. A.A. 1226 Medellín-Colombia*

³*Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, CNRS UMR 6087, Université du Maine, Le Mans Cedex 9 72085, Francia*

(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 2 de Abr. 2007; Publicado 23 de Abr. 2007)

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento de los ciclos de histéresis en el dominio de bajas temperaturas para nanopartículas ferrimagnéticas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando la anisotropía de superficie de Néel aumenta en el orden de varias décadas respecto a la anisotropía magnetocristalina de volumen. Nuestro modelo utiliza un Hamiltoniano de Heisenberg clásico que tiene en cuenta los términos de canje a primeros vecinos magnéticos $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ tanto en sitios tetraédricos como octaédricos, anisotropías de volumen y superficie, más un término Zeeman. Como herramienta para la minimización de la energía se utilizó el método de Monte Carlo implementado con una dinámica de Metropolis. Los resultados revelan cambios importantes en la estructura magnética que difieren de un estado monodominio conforme la anisotropía de superficie aumenta. Dichos cambios se caracterizan por cierto grado de desorden superficial en la distribución angular de los espines que se propaga hacia el volumen de la nanopartícula a través de las integrales de superintercambio. Finalmente se presenta y discute la influencia de dichos cambios en la estructura magnética sobre la simetría de los ciclos de histéresis mediante análisis de las curvas de magnetización en función del campo magnético.

Palabras claves: *Propiedades magnéticas, nanopartículas, anisotropía, exchange bias*

ABSTRACT

In this work we study the behavior of the hysteresis loops at low temperatures for ferrimagnetic nanoparticles of maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the single ion Néel surface anisotropy increases in magnitude several decades respect to the core anisotropy. Our model employs a classical Heisenberg Hamiltonian which takes into account a coupling term involving $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ magnetic nearest neighbors superexchange interactions in tetrahedral and octahedral sites, magnetocrystalline core and surface anisotropies as well as a Zeeman term. The Monte Carlo method implemented with a Metropolis dynamics was used as energy minimization tool. Results reveal remarkable changes in the magnetic structure contrasting with the single domain state as the surface anisotropy increases. Such changes are characterized by certain degree of surface disorder in the angular distribution of spins which propagates through the core via superexchange coupling. Finally, the influence of these changes in the magnetic structure upon the symmetry of the hysteresis loops and the onset of exchange bias, by analyzing the magnetization versus magnetic field curves, is presented and discussed.

Key Words: *Magnetic properties, nanoparticles, anisotropy, exchange bias*

1. Introducción

A pesar de los primeros reportes en los años 50's [1], el fenómeno de intercambio preferencial ó *exchange bias* en nanopartículas es aún un tema activo de investigación debido a las potenciales aplicaciones tecnológicas de estos sistemas [2]. Desde el punto de vista experimental, ya se han publicado trabajos de partículas ferromagnéticas rodeadas de una capa de óxido ó acopladas a ambientes antiferromagnéticos, para las cuales se ha observado corrimiento de los ciclos de histéresis, similar al observado en sistemas multicapas [3]. Sin embargo a pesar de las similitudes observadas, los modelos teóricos utilizados para entender este fenómeno en multicapas parecen no ser adecuados para nanopartículas [4]. En estas últimas, el entendimiento de dicha fenomenología ha sido explicado en términos del acoplamiento ferro-antiferro a nivel de la interface núcleo-corteza [4]. En este artículo se muestra que para una nanopartícula ferrimagnética de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 3.34 nm de diámetro conteniendo 1362 iones de Fe^{3+} y caracterizada por acoplamientos de superintercambio tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos que se dan a nivel de las subredes tetraédricas y octaédricas, es posible observar dicho fenómeno del corrimiento del ciclo de histéresis para valores altos de la anisotropía de superficie.

2. Modelo y Simulación Monte Carlo

La Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es el estado más oxidado del hierro y se caracteriza estructuralmente por poseer una estructura espinela cuya celda unidad contiene 32 iones O^{2-} , 8 iones Fe^{3+} en sitios tetraédricos (sitios A) y 16 iones Fe^{3+} en sitios octaédricos (sitios B) para un total de 56 iones. Su fórmula química se puede escribir de la siguiente manera:



donde el símbolo \square hace referencia a las vacancias, necesarias para el balance de carga. En nuestro modelo, los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+}_A y Fe^{3+}_B se representan por espines clásicos tipo Heisenberg circunscritos dentro de una esfera de radio $|\mathbf{S}|=5/2$ en correspondencia con la configuración electrónica $3d^5$ de los iones Fe^{3+} . Los iones de oxígeno son considerados como no magnéticos y su papel es únicamente el de favorecer la interacción de superintercambio entre iones Fe^{3+} . El Hamiltoniano empleado además de incluir los términos de canje, considera también un término de anisotropía cúbica que aplica a aquellos momentos magnéticos que pertenecen al núcleo de la nanopartícula, más un término de anisotropía de Néel que aplica de manera individual sobre todos y cada uno de los momentos que pertenecen a la superficie y finalmente el término de interacción con el campo externo:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_V \sum_i (S_{x,i}^2 S_{y,i}^2 + S_{y,i}^2 S_{z,i}^2 + S_{x,i}^2 S_{z,i}^2) - K_S \sum_k (\vec{S}_k \cdot \hat{n}_k)^2 - \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i. \quad (2)$$

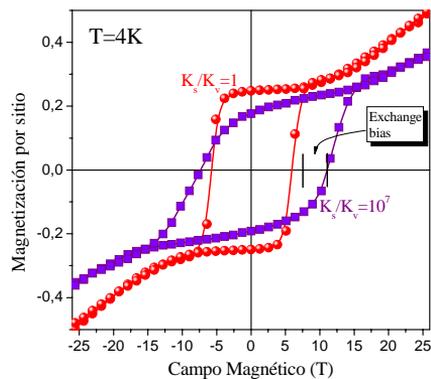
La primera suma corre sobre primeros vecinos magnéticos con los siguientes números de coordinación dependiendo del sitio cristalográfico: $z_{AA}=4$, $z_{BB}=6$, $z_{AB}=12$ y $z_{BA}=6$. En el segundo término K_V ($=8.13 \times 10^{-3}$ K) es la constante de anisotropía cúbica para el núcleo de la nanopartícula, mientras K_S en el tercer término es la constante de anisotropía superficial y \hat{n} es el vector unitario calculado en las posiciones de aquellos iones que pertenecen a la superficie

para los cuales los números de coordinación z_{AA} , z_{BB} , z_{AB} y z_{BA} son menores a los valores nominales. La forma de calcular dicho vector ya ha sido descrita en otros trabajos [5]. En cuanto a las integrales de superintercambio para los acoples $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_A$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_B$, y $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{3+}_B$, sus valores fueron tomados del cálculo de primeros principios en la aproximación de primeros vecinos de Uhl & Siberchicot [6]. Estos valores son $J_{AA}=-1.3\text{K}$, $J_{AB}=-33.9\text{K}$ y $J_{BB}=+7.3\text{K}$. De aquí, ya que la interacción intersubred es mayor a aquellas intrasubred, se espera alineamiento antiparalelo entre ambas subredes. Este es el origen del estado ferrimagnético a bajas temperaturas, el que a su vez resulta de la diferencia en el número de iones que conforman cada subred. Nótese en este caso que dependiendo de la ubicación cristalográfica de los iones se presentan en este sistema interacciones de carácter tanto ferromagnético (J_{BB}) como antiferromagnético (J_{AA} , J_{AB}). Adicionalmente la presencia de vacancias en la proporción mostrada en la fórmula química en la Ecn. (1), las cuales fueron modeladas como huecos magnéticos aleatoriamente distribuidos en sitios octaédricos, hace que las integrales de intercambio obedezcan funciones de distribución. Desde el punto de vista simulacional, hemos utilizado un algoritmo Monte Carlo – Metropolis con condiciones de frontera libres para simular una nanopartícula de Maghemita aproximadamente esférica de 3.34 nm de diámetro, los cuales corresponden a cuatro veces la dimensión lineal de la celda unitaria. Los ciclos de histéresis fueron obtenidos para una temperatura de 4 K, y para el cálculo de los promedios termodinámicos (magnetización, energía y susceptibilidad), se consideraron 5000 pasos de Monte Carlo en el equilibrio. Adicionalmente se obtuvieron las contribuciones separadas a la magnetización total provenientes de las diferentes subredes. Finalmente, para observar el efecto de la anisotropía de superficie sobre las propiedades magnéticas se consideraron dos situaciones límite correspondientes a $K_S/K_V=1$ y $K_S/K_V=10^7$.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los ciclos de histéresis a una temperatura de 4 K para la componente z de la magnetización total correspondientes a los dos valores considerados de la razón K_S/K_V . Los resultados revelan un comportamiento magnéticamente duro para el cual resulta difícil alcanzar la saturación. Se notan diferencias claras dependiendo de la magnitud de K_S ; así, cuando éste aumenta, la nanopartícula es más dura de imanar, el campo coercitivo aumenta y el ciclo se desplaza hacia valores positivos del campo.

Figura 1. Ciclos de histéresis a 4 K correspondientes a $K_S/K_V=1$ y $K_S/K_V=10^7$. En la figura se ilustra también el desplazamiento del ciclo para cuando la constante de anisotropía superficial resulta dominante. Por el contrario, para cuando $K_S=K_V$ el ciclo resulta simétrico.



Dicho desplazamiento no se observa a valores bajos de K_S . Para tratar de entender este comportamiento, se muestran en la Figura 2 las contribuciones por subred a los ciclos de histéresis mostrados en la Figura 1.

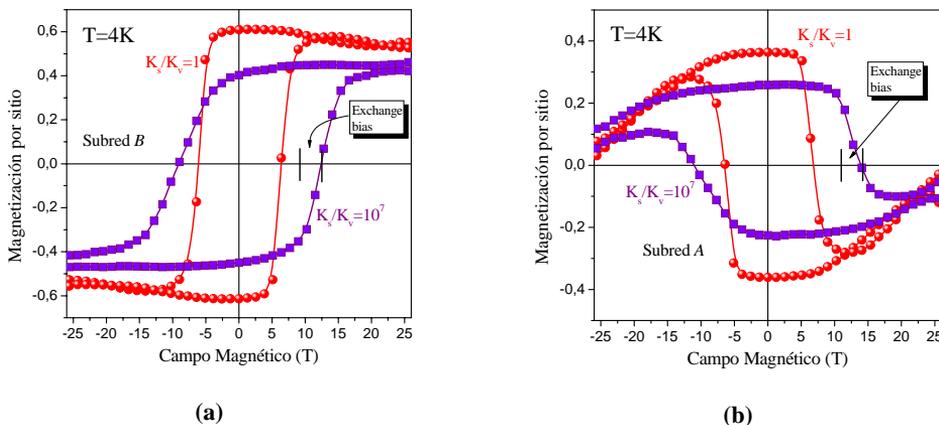


Figura 2. Contribuciones debidas a las subredes de (a) sitios octaédricos y (b) sitios tetraédricos, a los ciclos de histéresis mostrados en la Figura 1.

De los resultados obtenidos se concluye que la forma invertida de los ciclos en la Figura 2(b) evidencia el ordenamiento antiparalelo de los momentos A respecto a aquellos de la subred B , mientras las diferencias de escala en los valores de magnetización evidencian el carácter ferrimagnético. Así mismo, los valores menores de magnetización para $K_S/K_V=10^7$ se atribuyen a la tendencia de los momentos en la superficie a alinearse perpendicular a ésta. Información que a su vez se propaga al interior de la nanopartícula vía canje trayendo consigo la consecuente reducción en la magnetización. Se concluye también que la contribución de la subred A es la principal responsable de la dificultad del sistema para alcanzar la saturación conforme aumenta el campo. Finalmente, se atribuye al carácter competitivo de los términos de canje y el término de anisotropía superficial el desplazamiento del ciclo observado para valores grandes de K_S .

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por los proyectos 1115-05-17603 de COLCIENCIAS, SIU-24-1-28 del GES y E01247 del GICM (UdeA). Uno de los autores (J. R) agradece el apoyo del programa de Dedicación Exclusiva de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UdeA).

Referencias

[1] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, *Phys. Rev.* **105** (1957) 904.
 [2] J. Nogués, I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203; R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 259.
 [3] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **423** (2003) 850.
 [4] M. Kiwi, *J. Magn. Magn. Mater.* **234** (2001) 584. Ò. Iglesias, A. Labarta, *Physica B* **343** (2004) 286.
 [5] J. Restrepo, Y. Labaye, L. Berger and J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 681.
 [6] M. Uhl and B. Siberchicot, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 4227.