

ESTUDIO MONTE CARLO DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO E HISTERÉTICO DE LA MAGNETITA

J. Mazo-Zuluaga¹ y J. Restrepo¹

¹*Grupo de Estado Sólido y Grupo de Física y Astrofísica Computacional
Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín-Colombia
(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)*

RESUMEN

Utilizando un modelo de Ising-Monte Carlo 3D con interacciones a primeros vecinos magnéticos, estudiamos la evolución térmica de la magnetización y el comportamiento histerético de magnetita Fe_3O_4 estequiométrica monocristal por encima de la temperatura de Verwey. En el modelo, los iones de hierro se distribuyen en una estructura espinela inversa y las interacciones de superintercambio, para las cuales proponemos una función de distribución, se consideran antiferromagnéticas para enlaces $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_A$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_B$ y $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{2+}_B$ y ferromagnéticas para $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$, $\text{Fe}^{2+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$, donde los rótulos *A* y *B* se refieren a sitios tetraedrales y octaedrales respectivamente. Los resultados de la histéresis revelan la existencia de dos campos críticos diferentes en la dinámica de inversión de la magnetización, adscritos a la influencia de las integrales de superintercambio, los diferentes números de coordinación en ambas subredes y a la interacción Zeeman.

Palabras claves: Magnetita, Monte Carlo, Ising, histéresis

ABSTRACT

Based on a 3D Ising-Monte Carlo approach with magnetic nearest neighbor interactions, we study the thermal evolution of the magnetization and hysteretic behavior of stoichiometric single-crystalline magnetite Fe_3O_4 above the Verwey transition. In the model, the iron ions are distributed on an inverse spinel structure and the superexchange interactions, for which we propose a distribution function, are considered as antiferromagnetic for $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_A$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{2+}_B$ bonds and ferromagnetic for $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$, $\text{Fe}^{2+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$, where labels *A* and *B* refer to tetrahedral and octahedral sites, respectively. Hysteretic results show two different critical fields in the magnetization reversal dynamics ascribed to the interplay of superexchange integrals, the different coordination numbers in both sublattices, and the Zeeman interaction.

Keywords: Magnetite, Monte Carlo, Ising, hysteresis

1. INTRODUCCIÓN

La magnetita, con fórmula molecular Fe_3O_4 y estructura cristalina de espinela inversa, ha sido uno de los óxidos de hierro más estudiados desde que los griegos descubrieron sus propiedades magnéticas, y uno de los más utilizados en aplicaciones tecnológicas. Presenta propiedades interesantes dada la compleja estructura de su celda unidad: 8 iones Fe^{3+} en sitios tetraedrales *A* (rodeados por 4 iones O^{2-}), y sitios octaedrales *B* (rodeados por 6 iones O^{2-}) ocupados por 8 iones Fe^{3+} y 8 iones Fe^{2+} ; para un total de 56 iones por celda unidad. Dando lugar así, a una estructura con diferentes números de coordinación entre los distintos iones de hierro a saber: $z_{AA}=4$, $z_{BB}=6$, $z_{AB}=12$ y $z_{BA}=6$. Presenta además fenómenos como el conocido *electron hopping*,

efecto que desaparece por debajo de la temperatura de Verwey (T_V), alrededor de los 125K [1]. Los estudios sobre este óxido son principalmente experimentales [1] y son pocos los trabajos con un enfoque simulacional [2-5]. Además no se ha dado mucho interés al comportamiento de sus propiedades termodinámicas en función de la temperatura ni al comportamiento histerético. Lo anterior nos ha motivado a considerar un enfoque Monte Carlo para tratar de elucidar el comportamiento histerético de un sistema de tanta riqueza y complejidad como la magnetita.

2. MODELO

En nuestro modelo se simula una muestra monocristalina estequiométrica de magnetita implementando la estructura espinela inversa en forma realista. Para modelar el efecto de deslocalización del electrón entre Fe^{3+}_B y Fe^{2+}_B , que da lugar a la valencia mixta 2.5+ observada por espectroscopía Mössbauer, se distribuyen aleatoriamente 8 iones divalentes y 8 trivalentes en los sitios B por cada celda unidad. Los iones Fe^{3+}_A , Fe^{3+}_B , y Fe^{2+}_B se representan por espines tipo Ising acorde con la alta anisotropía magnetocristalina que exhibe la magnetita a lo largo de la dirección [111] por encima de T_V [6], y los oxígenos se consideran como no magnéticos. El Hamiltoniano que describe el sistema se escribe como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \sigma_i \sigma_j - \sum_i h \varepsilon_i \sigma_i \quad (1)$$

El primer término responde por el canje entre iones via integral de superintercambio J_{ij} , con la suma corriendo sobre primeros vecinos magnéticos, y los espines σ_i toman valores ± 1 . Los ε_i representan la magnitud de los espines: 5/2 para Fe^{3+} y 2 para Fe^{2+} acorde con la configuración electrónica de estos iones. El segundo término es el Zeeman donde $h=g\mu_B H$ es el campo reducido y H el campo magnético externo en la dirección [111] dado en Teslas. Los pares $Fe^{3+}_A-Fe^{3+}_A$, $Fe^{3+}_A-Fe^{3+}_B$, $Fe^{3+}_A-Fe^{2+}_B$ se consideran acoplados antiferromagnéticamente, mientras los acoples $Fe^{3+}_B-Fe^{3+}_B$, $Fe^{3+}_B-Fe^{2+}_B$, $Fe^{2+}_B-Fe^{2+}_B$ se consideran ferromagnéticos [7]. Dado este esquema, los J_{ij} deben obedecer a una función distribuida, con cierto carácter aleatorio debido a la distribución de iones 3+ y 2+ en sitios B . Se propone entonces la siguiente función de distribución:

$$P(J_{ij}) = \frac{N(J_{ij})}{N_T} \quad (2)$$

Donde $N(J_{ij})$ es el número de acoples entre iones de tipo i y j , y N_T es el número total de enlaces en una muestra de tamaño L^d (con $d=3$ la dimensión espacial y L el número de celdas unidad). La expresión para N_T puede escribirse como:

$$N_T = \frac{L^d}{2} [N_A z_{AA} + N_B z_{BB} + N_A z_{AB} + N_B z_{BA}] = \frac{L^d}{2} \sum_i \sum_j N_i z_{ij} \quad (3)$$

Donde $N_A=8$ y $N_B=16$ son los números de iones en sitios A y B por cada celda unidad, y z representa los diferentes números de coordinación magnética dados por: $z_{AA}=4$, $z_{BB}=6$, $z_{AB}=12$ y $z_{BA}=6$ [8]. Adicionalmente $N(J_{ij})$ se puede calcular como:

$$N(J_{ij}) = \frac{L^d}{2} [N_A z_{AA} \delta(J_{ij} - J_{AA}) + N_B z_{BB} \delta(J_{ij} - J_{BB}) + (N_A z_{AB} + N_B z_{BA}) \delta(J_{ij} - J_{AB})] \quad (4)$$

Por lo que la función de distribución toma la forma:

$$P(J_{ij}) = X_{AA} \delta(J_{ij} - J_{AA}) + X_{BB} \delta(J_{ij} - J_{BB}) + X_{AB} \delta(J_{ij} - J_{AB}) + X_{BA} \delta(J_{ij} - J_{BA}) \quad (5)$$

Que puede escribirse, de manera compacta, como:

$$P(J_{ij}) = \sum_{km} X_{km} \delta(J_{ij} - J_{km}), \quad \text{con} \quad X_{km} = \frac{N_k z_{km}}{\sum_{i,j} N_i z_{ij}}, \quad (6)$$

Con $k,m=A,B$. Esta función así definida obedece las condiciones de normalización $\sum X_{km}=1$ y $\int P(J_{ij}) dJ_{ij}=1$. En particular, el coeficiente X_{AA} representa la probabilidad de tener un acople del tipo $\text{Fe}^{3+}_A-\text{Fe}^{3+}_A$ de magnitud J_{AA} . Los valores de las J_{ij} se ajustaron para reproducir la temperatura de Curie T_C de la magnetita preservando sus razones con las inferidas del trabajo de Uhl et. al. [7]. Dichos valores son: $J_{AA} = -0.42$ meV, $J_{AB}=J_{BA} = -11.15$ meV y $J_{BB} = +2.40$ meV. En la simulación se empleó un algoritmo de Metropolis de inversión simple de espín, condiciones de frontera periódicas y varias dimensiones lineales de sistema $L=3$ a 15 , para un número total de $N=24 \times L^3$ espines (81000 para $L=15$). Para estudiar la evolución de la magnetización con la temperatura se partió de una configuración aleatoria ($H=0, T \rightarrow \infty$), mientras que en el estudio de la histéresis se partió del estado ($T \sim 0, H \rightarrow \infty$). Se calculó la magnetización por sitio magnético $m = \sum \varepsilon_i \sigma_i / \sum \varepsilon_i$ tomando del orden de 2×10^4 pasos de Monte Carlo por espín en el equilibrio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El inserto de la figura 1 muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura para diferentes tamaños de sistema. Se señala a T_C cuyo mejor estimativo fue de 860(3) K en acuerdo con el reportado de 859 K [1]. Para el exponente crítico, usando la teoría de escalamiento de tamaño finito, se obtuvo $\beta=0.35(1)$, en acuerdo con lo reportado por Häggstrom a partir de medidas Mössbauer $\beta_A=0.33(1)$ y $\beta_B \approx 0.36(3)$ [9]. El exponente efectivo para la longitud de correlación se estimó en $\nu=0.65(2)$. La figura muestra también el colapso de las curvas de magnetización al considerar las variables escaladas donde $t=(T-T_C)/T_C$. La figura 2 por su parte muestra los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas. En $T=130$ K, justo por encima de T_V , el ciclo luce cuadrado y la magnetización se invierte en tres etapas.

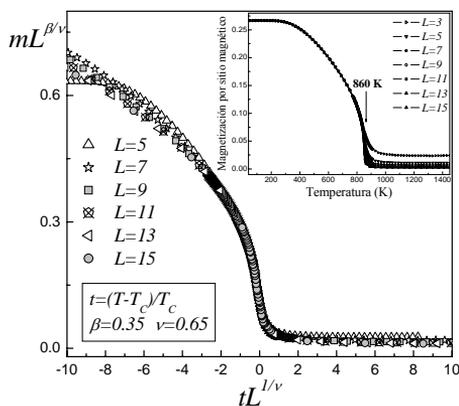


Figura 1. Escalamiento de la magnetización. El inserto muestra la dependencia con la temperatura para varios tamaños de sistema.

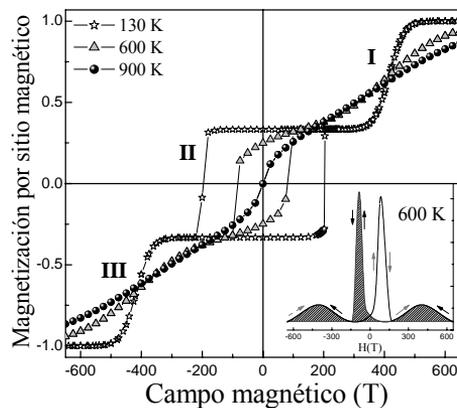


Figura 2. Ciclos de histéresis para 3 temperaturas seleccionadas y $L=7$. El inserto muestra la susceptibilidad diferencial para $T=600$ K.

A campos altos se tiene un alineamiento paralelo de los espines *A* y *B*. A medida que *H* disminuye se da una competencia con la energía de canje, y los espines *A* se invierten (etapa I) dando lugar a un estado ferrimagnético saturado (ver figura 3). Una vez *H* cambia de dirección, en la etapa II ocurre la inversión de ambas subredes, preservando el estado de saturación ferrimagnético. Un aumento adicional en el campo conduce a la etapa III en la que espines *A* y *B* se orientan paralelos al campo; para llegar nuevamente a un estado de saturación completo. No se observó histéresis asociada a las etapas I y III. Por otro lado, a medida que nos acercamos a *T_C*, la remanencia *M_{REM}* y el campo coercitivo *H_c* disminuyen, y la inversión asociada a la subred *A* se hace más gradual, mientras que la inversión *B* ocurre de modo colectivo. Finalmente, las dependencias de *M_{REM}* y *H_c* con la temperatura se pueden ajustar con las expresiones mostradas en la figura 4 [8] donde el valor obtenido del exponente α para *H_c* es $\alpha=0.86\pm 0.06$ próximo al valor reportado para la maghemita ($\alpha=0.94$) [9].

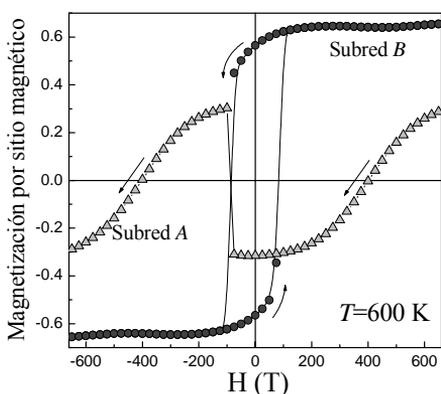


Figura 3. Contribuciones de cada subred al ciclo de histéresis para *T*=600 K.

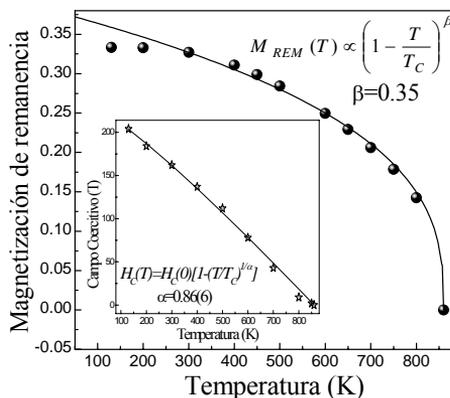


Figura 4. Dependencias con la temperatura de *M_{REM}* y *H_c*. Se incluyen los ajustes realizados.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto de Colciencias No. 1115-05-17603, Proyecto de Sostenibilidad GES-UdeA 2005-2006 y Centro de Excelencia de Nuevos Materiales CENM, contrato Colciencias No. 043-2005.

REFERENCIAS

[1] R. Cornell and U. Schwertmann, in: *The Iron Oxides*, Weinheim, Germany, (1996).
 [2] A. R. Muxworthy and W. Williams, *J. Geophys. Res.* **104**, 29203 (1999).
 [3] W. Williams and T. M. Wright, *J. Geophys. Res.* **103**, 30537 (1998).
 [4] Michael Winklhofer, Karl Fabian and Franz Heider, *J. Geophys. Res.* **102**, 22695 (1997).
 [5] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rude, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997).
 [6] A. R. Muxworthy and E. McClelland, *Geophys. J. Int.* **140**, 101 (2000).
 [7] M. Uhl and B. Siberchicot, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 4227 (1995).
 [8] Oscar Iglesias and Amílcar Labarta, *Phys. Rev. B* **63**, 184416-1 (2001).
 [9] L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner and S. Biarman, *Hyp. Interac.* **5**, 201 (1978).