



Propiedades magnéticas de nanoalambres de α -Fe: estudio variacional

Magnetic Properties of α -Fe Nanowires: Variational Study

E. A. Velásquez^{a,b}, J. Mazo-Zuluaga^b J. Restrepo^c

^aGrupo de Investigación en Modelamiento y Simulación Computacional. Facultad de Ingenierías. Universidad de San Buenaventura Seccional Medellín, A.A. 5222 Medellín Colombia.

^bGrupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica. Instituto de Física. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia.

^cGrupo de Magnetismo y Simulación. Instituto de Física. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia.

Recibido marzo 19 de 2010; aceptado febrero 24 de 2011.

Resumen

Con el fin de estudiar las propiedades magnéticas y termodinámicas de nanoalambres de hierro puro, se utiliza el método variacional basado en la desigualdad de Bogoliubov y un Hamiltoniano tipo Ising que permite reproducir computacionalmente la alta anisotropía que presenta este tipo de sistemas debido principalmente a su forma. En el modelo se implementan condiciones de frontera libres sobre estructuras bcc con la geometría propia de los alambres y dimensiones en el orden de los nanómetros. Se calculan la magnetización por sitio y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para diferentes relaciones de aspecto del alambre (diámetro a longitud). Los resultados muestran un incremento en la temperatura crítica al aumentar el diámetro para una longitud fija. Así mismo, se nota el aumento de esta temperatura al aumentar la longitud; rasgo que presenta buen acuerdo con la teoría de escalamiento de tamaño finito. Se presentan y discuten los diferentes comportamientos de la temperatura crítica en función de la relación de aspecto diámetro/longitud.

Palabras Clave: nanoalambres de hierro, propiedades magnéticas, Bogoliubov.

Abstract

In order to study the magnetic and thermodynamic properties of pure iron nanowires, a variational approach, based on the Bogoliubov inequality, is used. We employ an Ising-like Hamiltonian reproducing the high anisotropy of this kind of nanostructured systems, which is due, mainly, to their shape. In the model, free boundary conditions, over iron bcc structure, are implemented. The samples are built in a cylindrical wire geometry and nanometric range of length. Magnetization per site and magnetic susceptibility as functions of temperature, are computed for different combinations of length and diameter. Results show an increase in the critical temperature while diameter is increased for a fixed length. Likewise, critical temperature increases while increasing the length value; in agreement with Finite-Size Scaling Theory. Finally, critical temperature dependences on the aspect ratio (diameter/length) are presented and discussed.

Keywords: iron nanowires, magnetic properties, Bogoliubov.

1. Introducción

En la actualidad los laboratorios especializados en ciencia han alcanzado una alta pericia en las técnicas

de construcción de estructuras, controlando la forma y el tamaño a escalas del ámbito nanotecnológico. En los últimos años se ha incrementado considerablemente el interés en el estudio y la fabricación de nanoalam-

bres de materiales magnéticos debido a sus inusuales propiedades comparadas con las que exhiben estos mismos materiales en *bulk*. Algunas de las importantes aplicaciones están enfocadas al almacenamiento magnético de información, en la mejora de los procesos de catálisis industrial y en la creación de nuevos dispositivos tecnológicos. Este hecho motiva la realización de estudios sobre las propiedades de la materia a escala nanoscópica, con el empleo de diversas técnicas de estudio, conjugando aspectos teóricos y de herramientas de acceso actual como las simulaciones computacionales. Queriendo indagar sobre el comportamiento magnético de nanoalambres, en este trabajo exploramos las propiedades magnéticas (como la magnetización por sitio y la susceptibilidad magnética) en función de la temperatura utilizando un método variacional basado en la desigualdad de Bogoliubov.

2. Marco teórico

La desigualdad de Bogoliubov 1, relaciona las energías libres de dos sistemas y se puede escribir como:

$$F \leq [F_0] + [\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0] \equiv [\Phi], \quad (1)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz asociada con el sistema definido por el Hamiltoniano \mathcal{H} que llamaremos hamiltoniano exacto y F_0 es la energía libre asociada al hamiltoniano de prueba \mathcal{H}_0 .

Siguiendo las ideas propuestas por Ferreira *et al* [1], tomamos el hamiltoniano exacto como:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2)$$

donde la sumatoria corre sobre primeros vecinos, J es la integral de intercambio a primeros vecinos para el hierro y $\sigma_i = \pm 1$ son los posibles estados de espín.

Para el hamiltoniano de prueba consideraremos el sistema conformado por n_1 espines aislados no interactuantes entre sí y n_2 parejas de espines, en las cuales los espines que las conforman interactúan entre sí, pero las parejas no interactúan entre ellas. De esta manera el número total N de espines del sistema está dado por $N = n_1 + 2n_2$. Con esto el hamiltoniano de prueba se puede escribir como:

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_s \sum_{i=1}^{n_1} \sigma_i - J \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}}^{n_2} \sigma_j \sigma_k - \gamma_p \sum_{j,k=1}^{n_2} (\sigma_j + \sigma_k). \quad (3)$$

Aquí γ_s y γ_p son los parámetros variacionales que se pueden interpretar como los campos moleculares y se determinan por condiciones de minimización de la energía. Las últimas dos sumatorias se realizan sobre los

espines que pertenecen a parejas y la primera es para espines individuales. Siguiendo el procedimiento descrito en [2] se encuentra que la magnetización por sitio (m) para el sistema compuesto por hierro puro es:

$$m = \tanh(\beta\gamma_s) = \frac{\sinh(2\beta\gamma_p)}{\cosh(2\beta\gamma_p) + e^{-2\beta J}}, \quad (4)$$

donde se ha tomado el valor $J = 12,846$ meV correspondiente al parámetro de interacción de intercambio para el hierro [3] y $\beta = 1/k_B T$. La susceptibilidad magnética a campo cero se calcula de acuerdo a la expresión: $\chi = (\partial m / \partial h)_0$:

$$\chi = \left\{ (1 - z_{eff}) (\beta \operatorname{sech}^2(\beta\gamma_s))^{-1} + \frac{z_{eff}}{2\beta} [\tanh(\beta\gamma_s) \operatorname{coth}(2\beta\gamma_p) - \left(\frac{\sinh(2\beta\gamma_p)}{\cosh(2\beta\gamma_p) + e^{-2\beta J}} \right)^2]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (5)$$

Para este caso la relación entre los campos moleculares está dada por:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_p z_{eff}}{z_{eff} - 1}, \quad (6)$$

donde $z_{eff} = n'/N$ con n' el número de enlaces y N el número total de átomos en el sistema. Estos dos parámetros dependen de las condiciones de frontera que se utilicen y de la geometría del sistema. Para el caso de nanoalambres de hierro con estructura bcc que poseen simetría cilíndrica, se pueden encontrar las siguientes relaciones para la cantidad de átomos N dentro del cilindro y el número de enlaces n'

$$N = \frac{\pi}{4} [(2L+1)a^2 + 2(L+1)a + (L+1)], \quad (7)$$

$$n' = 2\pi a^2 L, \quad (8)$$

donde L y a son la longitud y el diámetro del nanoalambre, respectivamente. Estas cantidades se expresan en unidades del parámetro de red a lo largo de todo el texto.

Con el fin de conocer el comportamiento de las propiedades magnéticas en función de la temperatura se resuelve la ecuación 4 numéricamente para cada valor de temperatura.

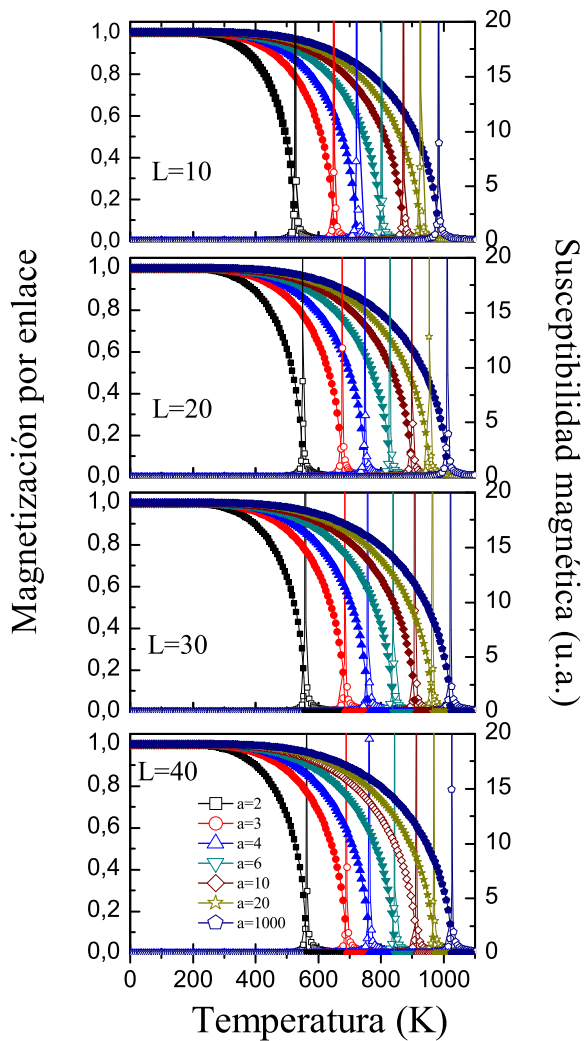


Figura 1. Magnetización por sitio magnético y susceptibilidad magnética en función de la temperatura para nanoalambres de hierro con diferentes valores de longitud L y diámetro a (en unidades del parámetro de red). Los símbolos llenos corresponden a la magnetización por sitio magnético y los símbolos abiertos a la susceptibilidad magnética.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de la magnetización por sitio magnético y de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para nanoalambres de hierro de diferentes longitudes $L = (10-40)$ y varios valores del diámetro del alambre en el rango $2 \leq a \leq 1000$; ambos expresados en unidades del parámetro de red del α -Fe (2.86 \AA). La magnetización exhibe el comportamiento típico de una transición de

fase magnética del estado paramagnético al estado ferromagnético al disminuir la temperatura. Dicho aspecto se ve respaldado por el comportamiento de la susceptibilidad magnética, que exhibe un pico divergente bien definido, con su máximo centrado en el valor de la temperatura de transición (temperatura crítica T_C). De esta figura se toman los valores de las temperaturas críticas para cada muestra con una razón de aspecto definida.

Se observa un decrecimiento en la T_C conforme disminuye el diámetro de los nanoalambres al mantener su longitud fija. La disminución de tamaño del sistema implica un aumento relativo del número de átomos de superficie respecto a los átomos del bulk, con un consecuente rompimiento de la simetría cristalina en la superficie debido a los enlaces perdidos, por tanto, un decrecimiento en la densidad de enlaces ferromagnéticos en la muestra. Este hecho trae consigo una reducción en el costo energético en el proceso de la transición, y por ende una disminución en los valores de temperatura crítica. Dicho comportamiento presenta completo acuerdo con la teoría de escalamiento de tamaño finito [4], y ha sido reportado experimental y teóricamente por otros autores [5].

La Figura 2 muestra el comportamiento de la temperatura crítica T_C en función del diámetro de los nanoalambres. Se incluyen los resultados para los diferentes valores de la longitud considerados. El resultado es un crecimiento monótono de la T_C al aumentar el diámetro, con una tendencia marcada hacia el valor que exhibe el sistema en forma volumétrica (comportamiento bulk). Vale hacer énfasis en la remarcable reducción en la temperatura crítica para los nanocilindros de menor tamaño ($a < 50$). Así mismo, se nota que para los menores valores de la longitud la temperatura crítica obtenida para el mayor valor del diámetro difiere considerablemente del valor para el hierro en bulk; obteniéndose un valor distinto para cada longitud del alambre. Este comportamiento se ve de manera más clara en la Figura 3, donde se muestran los datos de temperatura crítica en función de la razón de aspecto de las muestras (relación diámetro/longitud) para los diferentes valores de longitud que se han considerado en el presente estudio.

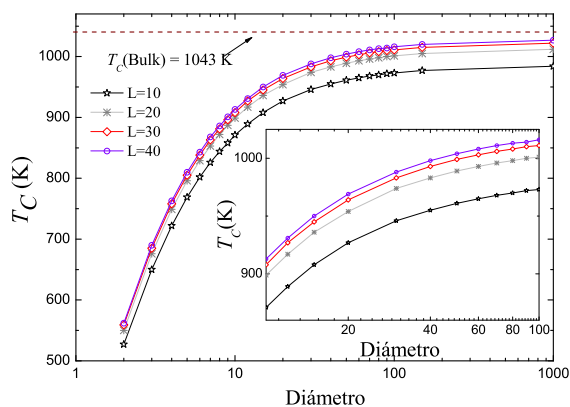


Figura 2. Gráfica semilogarítmica de la temperatura crítica T_C en función del diámetro de los nanoalambres de hierro para diferentes valores de la longitud $10 \leq L \leq 40$. La línea punteada en la parte superior indica el valor de la temperatura crítica del sistema volumétrico. El inserto muestra en detalle una porción ampliada de esta gráfica.

Esta manera de presentar los datos presenta la ventaja de lograr diferenciar más claramente los efectos del cambio en las dimensiones de la muestra. En este caso el efecto combinado de la variación en los tamaños de diámetro y longitud da lugar a la reducción de manera diferenciada en la temperatura crítica para las diferentes configuraciones consideradas. Para efectos comparativos se incluye en esta figura una flecha que indica el valor de la T_C para el caso volumétrico. De la misma manera, la línea punteada indica la región de igualdad entre diámetro y longitud, dando el valor de la razón de aspecto $a/L = 1$. En este caso es evidente, nuevamente, el hecho de que muestras con la misma relación entre parámetros geométricos, pero de diferentes tamaños, presentan comportamientos magnéticos claramente diferenciados, evidentes en las menores temperaturas de transición al disminuir el tamaño de la nanoestructura considerada. Vale notar de nuevo que este comportamiento presenta completo acuerdo con los llamados efectos de tamaño finito, previamente mencionados [4].

Dado el alto grado de experiencia y control que ofrecen las técnicas actuales de construcción de estructuras a escala nanoscópica, sería posible emplear estructuras como las que se han estudiado en este trabajo para, eventualmente, desarrollar dispositivos de aplicación tecnológica. Es muy llamativa la posibilidad de controlar un determinado proceso por medio del registro y la diferenciación del comportamiento magnético de un material controlando su temperatura, lo cual se hace de manera muy sencilla. Específicamente, se podría explorar el empleo de las diversas temperaturas críticas, dan-

do lugar a configuraciones magnéticas diferentes que se pueden obtener variando la temperatura para una muestra de un tamaño determinado.

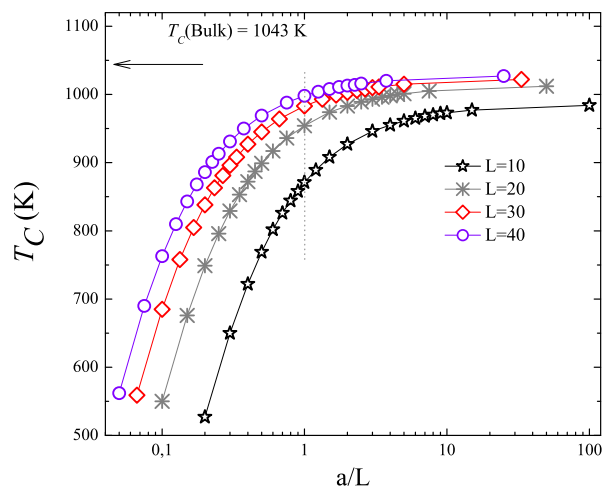


Figura 3. Temperatura crítica T_C en función de la razón de aspecto (a/L) para nanoalambres de hierro con valores de la longitud $10 \leq L \leq 40$. La línea punteada indica la región de razón de aspecto $a/L = 1$. La flecha indica el valor de la T_C para el caso volumétrico.

4. Conclusiones

En el presente estudio se han considerado los efectos de tamaño finito sobre muestras de forma cilíndrica maciza, representando estructuras nanométricas de hierro en forma de nanohilos. Se utilizó el método variacional en la energía libre de Helmholtz basado en la desigualdad de Bogoliubov, con el cual se presentan y discuten los resultados del comportamiento de las propiedades magnéticas de los nanohilos de hierro a la luz de la teoría de escalamiento de tamaño finito. Los resultados se interpretan considerando el rompimiento de la simetría estructural del cristal al encontrar enlaces rotos por el efecto de la presencia de superficies, lo que conlleva a una reducción en la densidad de enlaces magnéticos y a la consecuente disminución en las temperaturas de transición de estados desordenados a ordenados al disminuir el tamaño (aumentando progresivamente la proporción superficie/volumen), hecho que se presenta en otros trabajos de tipo experimental.

Agradecimientos

Este trabajo se financió gracias al apoyo de la Universidad de San Buenaventura bajo el proyecto 060102201201 y a la Universidad de Antioquia bajo los

proyectos de Sostenibilidad de los grupos GICM y G+. E. A. V. agradece al apoyo de la Facultad de Ingenierías de la USB. J. M. Z. agradece el apoyo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Antioquia

Referencias

- [1] L.G. Ferreira, L.S. Salinas, M.J. Oliveira. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **83**, 1977, p. 229.
- [2] J. Restrepo, G.A. Pérez Alcázar. *Phys. Rev. B*, **61**, 2000, p. 5880.
- [3] G.A. Pérez Alcázar, J.A. Plascak, E. Galvão da Silva. *Phys. Rev. B*, **34**, 1986, p. 1940.
- [4] D.P. Landau. *Phys. Rev. B*, **14**, 1976, p. 255.
- [5] X.Y. Lang, W.T. Zheng, Q. Jiang. *Phys. Rev. B*, **73**, 2006, 224444.