

**ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE EN NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA:
SIMULACIÓN MONTE CARLO**

J. Mazo-Zuluaga^{1,2}, J. Restrepo^{1,2}, J. Mejía³

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

²*Grupo de Física y Astrofísica Computacional, Instituto de Física, Universidad de Antioquia.
A.A. 1226 Medellín-Colombia*

³*Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica, Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago-Chile*

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

RESUMEN

En el presente trabajo evaluamos el efecto de la anisotropía de superficie sobre las propiedades magnéticas de una nanopartícula de magnetita. Para ello simulamos una partícula de magnetita de 2.5 nm de radio y calculamos sus propiedades incluyendo términos de anisotropía cúbica y de superficie de Néel en el Hamiltoniano de estudio. En el modelo se toman en cuenta diversos aspectos como la valencia de los iones de hierro presentes, a saber, Fe^{3+}_A , Fe^{3+}_B y Fe^{2+}_B (donde los subíndices A y B se refieren a sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente), sus diferentes números de coordinación y la distribución de valores de integrales de superintercambio en el sistema, con el objetivo de hacer la simulación más realista posible. Los cálculos se llevan a cabo en el marco del método de Monte Carlo con base en el modelo de Heisenberg clásico con interacción a primeros vecinos magnéticos y empleando la dinámica de Metropolis. Se calculan la energía, la magnetización, el calor específico y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Palabras claves: Magnetita, Nanopartículas, Anisotropía de superficie, Monte Carlo.

ABSTRACT

In this work we focus our attention on the effect of surface anisotropy on the magnetic properties for a magnetite nanoparticle. We simulate a 2.5 nm radius magnetite particle and calculate its properties including cubic and Néel's surface anisotropy terms in the Hamiltonian describing the system. In the model, several features like the valence of the iron ions (Fe^{3+}_A , Fe^{3+}_B and Fe^{2+}_B , where A and B refer to tetrahedral and octahedral sites respectively), the different coordination number and the superexchange integrals distribution function, are taken into account in order to get a simulation of the system as realistic as possible. Simulations were performed in the framework of the Monte Carlo method using a classical Heisenberg Hamiltonian including first nearest magnetic neighbors interactions and using the Metropolis dynamics. Energy, magnetization, specific heat and magnetic susceptibility, as function of temperature are computed.

Key Words: Magnetite, nanoparticles, Surface anisotropy, Monte Carlo.

1. Introducción

Es bien conocido que las propiedades magnéticas de materiales en forma de partículas pequeñas se encuentran fuertemente influenciadas por efectos de tamaño y efectos de superficie. Los efectos de tamaño surgen debido al tamaño nanométrico de las partículas, y por ende a un número bajo de átomos. Por otro lado, los efectos de superficie tienen lugar debido al rompimiento de la simetría de estructura cristalina en las regiones límites de la partícula, acompañado de una disminución en el número de coordinación y la aparición de desorden estructural (rugosidades en la superficie) debido al proceso de relajación del sistema hacia una estructura más estable. Aspectos como estos dan lugar a comportamientos anómalos en las propiedades magnéticas de los sistemas respecto al comportamiento del material masivo (o material en *bulk*). Por ejemplo, por diferentes métodos experimentales se ha observado una reducción en la magnetización de saturación en varios tipos de ferritas en forma de nanopartículas [1], y se ha postulado la existencia de un estado en el que los espines de superficie se encuentran en orientaciones levemente distintas de las dictadas por la estructura interna (aleatoriamente “ladeados” o *spin canting*), como resultado de la competitividad de las interacciones presentes sin lograr claridad acerca de su origen [2]. Estos hechos nos han llevado a considerar el efecto de la anisotropía de superficie sobre las propiedades magnéticas de una nanopartícula de magnetita (también conocida como ferrita de hierro) que presenta ordenamiento ferrimagnético por debajo de la temperatura de transición magnética ($T_C \approx 860\text{K}$); su morfología es aproximadamente esférica de 2.5 nm de radio y está formada por 2731 átomos magnéticos con interacciones de superintercambio ferromagnéticas y antiferromagnéticas entre sus iones constituyentes.

2. Modelo Teórico

La magnetita (Fe_3O_4) es uno de los óxidos de hierro más comunes en la naturaleza. Cristaliza en una estructura espinela inversa con iones Fe^{3+} y Fe^{2+} distribuidos en dos subredes con diferentes números de coordinación con los oxígenos. En el modelo se ha considerado la estructura *Fd3m* de la magnetita en forma realista con sus 32 oxígenos y 24 hierros por celda unidad. Esta estructura consiste de 8 sitios tetraédricos (o sitios *A*) ocupados por iones Fe^{3+} , y 16 sitios octaédricos (sitios *B*) en los que se tiene una distribución de 8 iones Fe^{3+} y 8 iones Fe^{2+} .

En nuestro modelo los iones magnéticos, Fe^{3+} y Fe^{2+} , se han representado por espines clásicos (modelo de Heisenberg), mientras los oxígenos se consideran como no magnéticos. Los espines de la subred *A* presentan interacciones de superintercambio antiferromagnéticas a primeros vecinos entre sí y con los de la subred *B*; mientras que los enlaces entre hierros de sitios *B* son acoples ferromagnéticos. El Hamiltoniano de nuestro sistema, que incluye el término de canje y además términos de anisotropía cúbica magnetocristalina para el interior (*core*) de la partícula y anisotropía de superficie de Néel, se escribe como:

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_V \sum_i (S_{x,i}^2 S_{y,i}^2 + S_{y,i}^2 S_{z,i}^2 + S_{x,i}^2 S_{z,i}^2) - K_S \sum_k \left(\vec{S}_k \cdot \hat{n}_k \right)^2 \quad (1)$$

La primera suma corre sobre iones de hierro primeros vecinos. El segundo término da la anisotropía cúbica magnetocristalina donde K_V ($= -1.35 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) es la constante de anisotropía del *bulk*; y el tercer término responde por la anisotropía de superficie de Néel. Para

este último caso el vector unitario en la superficie, en la posición i -ésima con vector \mathbf{P}_i , se calcula como [3]:

$$\hat{n}_i = \frac{\sum (\bar{P}_i - \bar{P}_j)}{\left| \sum (\bar{P}_i - \bar{P}_j) \right|}, \quad (2)$$

donde las sumas corren sobre átomos primeros vecinos caracterizados por tener un número de coordinación menor al de los átomos del núcleo de la partícula. El valor de la relación K_S/K_V se varió en el rango $[-10^6, 10^6]$.

Los valores de las integrales de intercambio se ajustaron para reproducir la temperatura de Curie de la magnetita estequiométrica tomando como base el estudio de Uhl [4], y sin variar las razones entre ellos. Estos valores fueron $J_{AA} = -0.11$ meV, $J_{AB} = J_{BA} = -2.92$ meV y $J_{BB} = +0.63$ meV. En nuestra simulación empleamos el algoritmo de inversión simple de Metrópolis y se simuló el sistema en *bulk* aplicando condiciones de frontera periódicas para un sistema de tamaño lineal de $L=10$ con un número total de iones magnéticos $N=24 \times L^3$ (24000 átomos). Así mismo, se simuló una nanopartícula aproximadamente esférica de radio 2.5 nm con condiciones de frontera libres. Para el cálculo de las propiedades se empezó desde una temperatura superior a la de transición comenzando con una configuración de espines aleatoria correspondiente a temperatura infinita, también con una configuración ordenada propia de temperatura cero. Se realizaron promedios sobre tres configuraciones distintas, tomando en cada caso hasta 15.000 pasos de Monte Carlo por espín para hallar los promedios en el equilibrio.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se aprecia el comportamiento con la temperatura del módulo de la magnetización total y por subred, así como la susceptibilidad magnética y el calor específico (en el inserto) para la magnetita en *bulk*. Se marca la temperatura de Curie y se observa la coincidencia de esta para los diferentes observables. Nótese cómo los valores de la magnetización a baja temperatura revelan el ordenamiento ferrimagnético propio del sistema.

Por otro lado, en la figura 2 se observa el pico de susceptibilidad que marca la transición de ordenamiento magnético para algunos valores seleccionados de la razón K_S/K_V , el primer efecto notorio es la disminución en la temperatura de Curie para la nanopartícula respecto al sistema en *bulk*. En el inserto de dicha figura se muestra la dependencia con la temperatura de la magnetización total por espín para algunos valores de la anisotropía de superficie, comparada con la magnetización de la magnetita en *bulk*. Los resultados revelan tanto una disminución en la magnetización máxima en la región de bajas temperaturas, como una disminución en la temperatura de Curie T_C respecto a los valores obtenidos para la magnetita en *bulk*. La reducción en T_C , de unos 60 K, puede atribuirse a la disminución del número de coordinación promedio y por consiguiente a una menor densidad de acoples magnéticos. Este hecho es a su vez una consecuencia del rompimiento de la simetría en la superficie de la nanopartícula. Respecto al comportamiento a bajas temperaturas, se debe notar que la estructura magnética depende de la anisotropía de superficie y por lo tanto la magnetización resulta afectada, siendo mucho más notorio para los mayores valores de K_S utilizados. Esto indica que la nanopartícula no se comporta más como un sistema monodominio.

Nuestros resultados revelan también una asimetría en el comportamiento de la dependencia de la magnetización con la anisotropía de superficie dependiente del signo de K_S . Más

concretamente, para valores positivos y altos de K_S la magnetización disminuye más rápidamente que para los valores negativos.

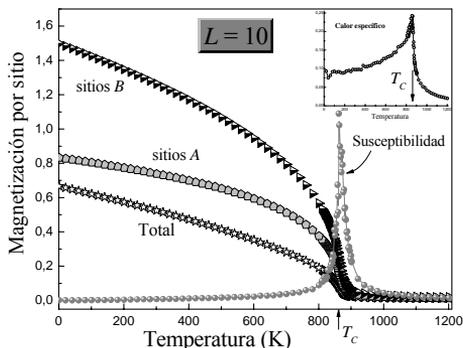


Fig. 1. Magnetización, susceptibilidad y calor específico en función de la temperatura para el sistema en *bulk* con $L=10$.

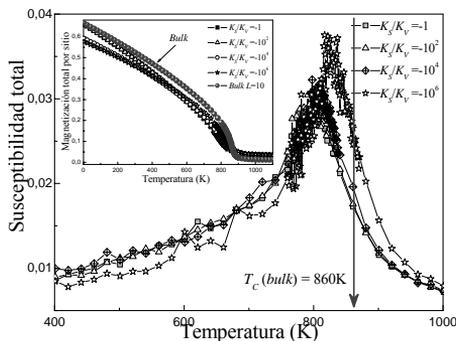


Fig. 2. Susceptibilidad y magnetización (inserto) en función de T para algunos valores de K_S/K_V . Nótese la reducción en T_C y en la magnetización.

4. Conclusiones

Utilizando el método de Monte Carlo con un modelo de Heisenberg clásico se calcularon las propiedades magnéticas para el sistema Fe_3O_4 tanto en forma de *bulk* como en nanopartícula (incluyendo el efecto de la anisotropía de Néel). Los resultados revelan tanto una reducción de la temperatura de Curie como una reducción en la magnetización a bajas temperaturas, dependiente de los valores de la anisotropía de superficie.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con aportes de COLCIENCIAS a través del proyecto 1115-05-17603, el proyecto de movilidad Colombia-Chile (CONICYT-COLCIENCIAS) y Universidad de Antioquia a través de los Proyectos de Sostenibilidad Grupo de Estado Sólido SIU-24-1-28 y Mediana Cuantía 2006 del Grupo de Instrumentación Científica y Microelectrónica E01247. Agradecemos especialmente los aportes recibidos de la Vicerrectoría General, la Vicerrectoría de Docencia y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Antioquia.

REFERENCIAS

- [1] R.H. Kodama, A.E. Berlowitz, E.J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394. J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4063.
- [2] F.T. Parker, M.W. Foster, D.T. Margulies, A.E. Berlowitz, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7885. M.P. Morales, C.J. Serna, F. Bodker, S. Morup, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 5461.
- [3] J. Restrepo and J. M. Greneche, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 064406.
- [4] M. Uhl, B. Siberchicot, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 4227.