



# Influencia de la geometría en las propiedades magnéticas de nanoestructuras de hierro

## Influence of Geometry on the Magnetic Properties of Iron Nanostructures

E. A. Velásquez<sup>a,c</sup>, J. Mazo-Zuluaga<sup>b</sup> J. Restrepo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Investigación en Modelamiento y Simulación Computacional. Facultad de Ingenierías. Universidad de San Buenaventura Seccional Medellín, A.A. 5222 Medellín Colombia.

<sup>b</sup>Grupo de Estado Sólido. Instituto de Física. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia.

<sup>c</sup>Grupo de Magnetismo y Simulación. Instituto de Física. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia.

Recibido marzo 23 de 2010; aceptado 1 de marzo de 2011

### Resumen

En este trabajo se estudia el comportamiento de las propiedades magnéticas de nanoestructuras de  $\alpha$ -Fe en función de la geometría del sistema. Tomando como base la estructura cristalina bcc del hierro, se procede a generar muestras de tamaño nanométrico en forma de cubo, esfera, cilindro y paralelepípedo rectangular, con condiciones de frontera libre y manteniendo fijo el número de espines empleados en la construcción. Se implementa un método variacional para el cómputo de la energía basado en la desigualdad de Bogoliubov y se utiliza un hamiltoniano tipo Ising para representar los momentos magnéticos en la estructura. Se calculan la magnetización por sitio y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para sistemas de diferentes tamaños (varios números de átomos). Se comparan los resultados para cada una de las geometrías en estudio y se discuten los diferentes valores de la temperatura crítica obtenidos en cada tipo de nanoestructura.

**Palabras Clave:** nanoestructuras de hierro, propiedades magnéticas, influencia de la forma, Bogoliubov.

### Abstract

In this work we study the behavior of magnetic properties of  $\alpha$ -Fe nanostructures as a function of the system geometry. Upon the basis of the bcc crystalline structure for  $\alpha$ -Fe, with free boundary conditions and maintaining the number of spins fixed, nanometric samples of different shapes, namely, cubic, spherical, cylindrical, and parallelepiped, were generated. The free energy variational method, based on the Bogoliubov inequality, and an Ising Hamiltonian were implemented in our study. Magnetization per site and magnetic susceptibility as functions on temperature, were computed for different system sizes. The results for the considered geometries are compared and discussed.

**Keywords:** iron nanostructures, magnetic properties, shape influence, Bogoliubov.

## 1. Introducción

En los últimos años se ha intensificado el estudio de las nuevas y sorprendentes propiedades de las nanoestructuras con diversas clases de geometrías. Por un lado las nanopartículas, que en su mayoría se consideran co-

mo esféricas o cuasiesféricas, poseen propiedades magnéticas que resultan incrementadas cuando el tamaño de la muestra en estudio disminuye. De la misma manera, los nanotubos y los nanoalambres (de geometría cilíndrica) poseen otras propiedades y exhiben otros comportamientos que resultan depender de su forma,

al igual que en el caso de las películas delgadas. Más concretamente, propiedades como la temperatura crítica cambian de una manera particular con el tamaño de las nanopartículas, y dicho cambio puede ser distinto en casos de nanocilindros y películas delgadas [1]. Por esta razón resulta pertinente hacer estudios del cambio de las propiedades magnéticas con la forma y el tamaño, es decir, vale plantear la inquietud acerca de cómo influye la forma geométrica en un sistema que posee un número determinado de átomos.

En este trabajo se estudian propiedades magnéticas como magnetización por sitio magnético y susceptibilidad magnética para sistemas de  $\alpha$ -Fe considerando diferentes geometrías en forma de cubo, esfera, cilindro y paralelepípedo rectangular. Para esto se utiliza el método variacional basado en la desigualdad de Bogoliubov, implementando condiciones de frontera libres en cada geometría a considerar.

## 2. Marco teórico

La desigualdad de Bogoliubov es una expresión muy útil para el estudio de sistemas magnéticos que relaciona la energía libre de Helmholtz de un sistema exacto ( $F$ ), cuyo hamiltoniano es  $\mathcal{H}$ , con la energía libre de Helmholtz de un sistema de prueba ( $F_0$ ) con hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$ . Estos hamiltonianos se toman de acuerdo a la propuesta de Ferreira *et al* [2], donde el hamiltoniano exacto es:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \quad (1)$$

$J$  es la integral de intercambio a primeros vecinos para el hierro y  $\sigma_i = \pm 1$  son los posibles estados de espín y la sumatoria corre sobre primeros vecinos únicamente. Para el hamiltoniano de prueba consideraremos el sistema conformado por  $n_1$  espines aislados, que no interactúan entre sí, y  $n_2$  parejas de espines, en las cuales los dos espines que las conforman interactúan, pero entre las parejas no hay interacción. De ésta 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:

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_s \sum_{i=1}^{n_1} \sigma_i - J \sum_{\substack{j,k \\ j=k}}^{n_2} \sigma_j \sigma_k - \gamma_p \sum_{j=1}^{n_2} \sigma_j \quad (2)$$

Aquí  $\gamma_s$  y  $\gamma_p$  son los parámetros variacionales que se pueden interpretar como los campos moleculares, y se determinan por condiciones de minimización de la energía. Con todo esto se puede escribir la desigualdad de

Bogoliubov obteniendo las energías libres de Helmholtz adecuadamente para cada uno de los hamiltonianos como:

$$F \leq [F_0] + [\mathcal{H} - \mathcal{H}_0] \equiv [\Phi] \quad (3)$$

donde  $\langle \dots \rangle_0$  se refiere a los promedios en el ensamble definido por  $\mathcal{H}_0$ , mientras que  $\langle \dots \rangle$  se refiere al ensamble definido por  $\mathcal{H}$ ; y  $[\dots]$  representa los promedios configuracionales. Siguiendo el procedimiento descrito por [3] 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 utilizado el valor  $J = 12.846$  meV que corresponde al parámetro de interacción de intercambio para el hierro [4] y  $\beta = 1/(k_B T)$ . La susceptibilidad magnética a campo cero se calcula de acuerdo a la expresión  $\chi = (\partial m / \partial h)_{h=0}$ :

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

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

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

donde  $z_{\text{eff}} = 2n' / N$  con  $n'$  el número de enlaces y  $N$  el número total de átomos en el sistema. Estos dos parámetros se encuentran estudiando el cambio en el número de átomos dentro de cada una de las geometrías (todas con estructura cristalina bcc). De esta manera se implementan las condiciones de frontera libres en el presente estudio.

A continuación se reportan los valores  $n'$  y  $N$  para las geometrías consideradas con estructura bcc correspondiente al  $\alpha$ -Fe (coordinación  $z=8$ ). Para el caso de la esfera se tiene:

$$N_{\text{esfera}} = \frac{\pi}{6} (D+1)^3 + D^3 \quad (7)$$

$$n'_{\text{esfera}} = \frac{z\pi}{6} D^3 \quad (8)$$

donde  $D$  es el diámetro de la esfera.

Para el caso del cubo:

$$N_{\text{cubo}} = (L+1)^3 + L^3 \quad (9)$$

$$n'_{\text{cubo}} = zL^3\epsilon \quad (10)$$

donde  $L$  es el lado del cubo.

Para el caso del cilindro:

$$N_{\text{cilindro}} = \frac{\pi}{4} (L+1)(d+1)^2 + d^2L\epsilon \quad (11)$$

$$n'_{\text{cilindro}} = \frac{z\pi}{4} d^2L\epsilon \quad (12)$$

donde  $L$  es la longitud del cilindro y  $d$  es el diámetro.

Para el caso del paralelepípedo:

$$N_{\text{paralelepípedo}} = (L+1)(b+1)^2 + b^2L\epsilon \quad (13)$$

$$n'_{\text{paralelepípedo}} = zb^2L\epsilon \quad (14)$$

donde  $L$  es la longitud del lado mayor del paralelepípedo y  $b$  es el lado menor.

Con el fin de conocer el comportamiento de las propiedades magnéticas en función de la temperatura para cada una de las geometrías relacionadas en las anteriores ecuaciones, se resuelve numéricamente la ecuación 4 para cada valor de la temperatura utilizando las condiciones de frontera impuestas para las diferentes geometrías expresadas en las ecuaciones (7-14).

### 3. Resultados y discusión

Los resultados mostrados en las figuras 1 y 2 para los sistemas de forma cilíndrica y de paralelepípedo se calculan para el caso en que la longitud del cilindro es el doble de su diámetro, y de la misma manera para la longitud y el lado menor del paralelepípedo. En la figura 1 se muestra el comportamiento de la magnetización por sitio magnético en función de la temperatura para sistemas en forma de cilindros, cubos, esferas y paralelepípedos, con valores del número de átomos  $N = 100, 1000, 10000$  contenidos en cada una de estas geometrías. Se puede ver claramente que la magnetización por sitio en cada caso presenta el comportamiento típico de un sistema ferromagnético, de tal manera que en la región a bajas temperaturas todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección, lo cual se manifiesta por medio de un valor en la magnetización por sitio magnético igual a la unidad. Además, para cada geometría, se evidencian caídas pronunciadas de la magnetización en altas temperaturas, indicando la ocurrencia de una transición de fase magnética a un estado desordenado o paramagnético. Más aún, estas temperaturas críticas ( $T_C$ ) se demarcan por divergencias de la

susceptibilidad magnética, como se observa en la figura 2. En ambas figuras se notan diferencias cuantitativas entre los comportamientos de las formas geométricas estudiadas. Estos efectos, y por lo tanto sus diferencias, se muestran más pronunciados cuando  $N$  es más pequeño, debido a que en esta escala se produce un rompimiento de la simetría cristalina en la superficie y por lo tanto se pierden enlaces en mayor proporción.

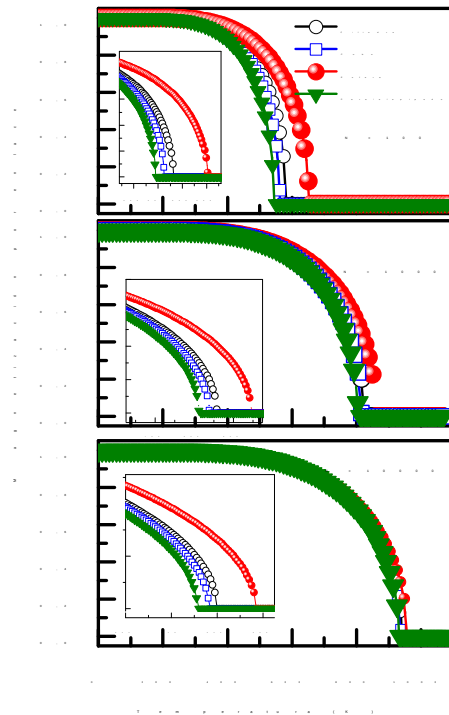


Figura 1. Magnetización por sitio magnético en función de la temperatura para muestras en forma de cilindros, cubos, esferas y paralelepípedos. Las figuras insertas muestran la vecindad alrededor de la temperatura de Curie donde se pueden diferenciar mejor los efectos en cada geometría.

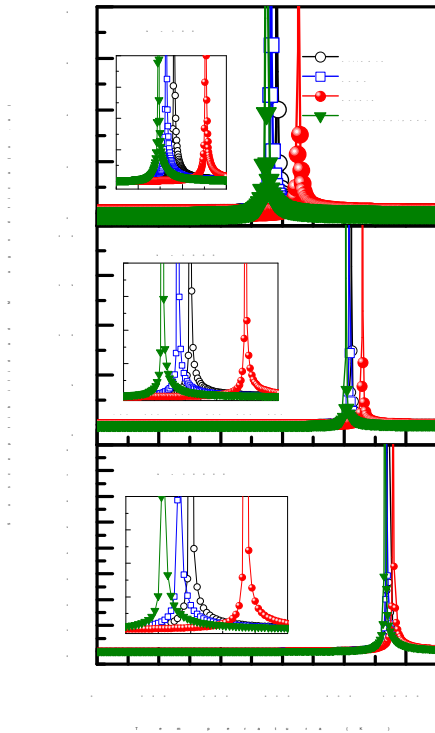


Figura 2. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras en forma de cilindro, cubo, esfera y paralelepípedo. Las figuras insertas muestran la vecindad alrededor de la temperatura de Curie donde se pueden diferenciar mejor los efectos en cada forma considerada.

En la figura 3(a) se muestra el comportamiento de la temperatura crítica en función de  $N$  para muestras con las geometrías en forma de cilindro, cubo, esfera y paralelepípedo. Este comportamiento muestra un crecimiento monótono de  $T_C$  con el incremento de  $N$  con tendencia al caso bulk. Es de notar, para todas las geometrías, que cuando el número de átomos es pequeño la temperatura de transición presenta una marcada reducción. Esta reducción se produce por la ruptura de enlaces en la superficie, lo que genera una reducción en la densidad de enlaces magnéticos y por lo tanto una disminución en la energía necesaria para llevar el sistema al estado paramagnético, en acuerdo con los ya bien conocidos efectos de tamaño finito. Por otro lado, las diferencias entre las geometrías no son muy marcadas, excepto en el caso de las muestras esféricas, que presentan mayor  $T_C$  en todos los casos. Estos comportamientos están de acuerdo con los reportados teórica y experimentalmente por otros autores en muestras de níquel [1].

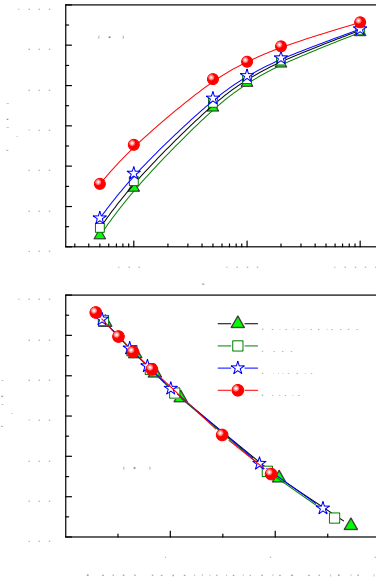


Figura 3. (a) Temperatura crítica en función de  $N$  para muestras en forma de esfera, cilindro, paralelepípedo y cubo. (b) Temperatura crítica en función de la razón superficie/volumen para las mismas geometrías.

En la figura 3(b) se muestra el comportamiento de la temperatura crítica en función de la razón superficie/volumen ( $S/V$ ) para las geometrías consideradas. Aquí se nota un decrecimiento monótono de  $T_C$  con  $S/V$ , ya que cuando el tamaño de las muestras consideradas disminuye la razón  $S/V$  aumenta.

#### 4. Conclusiones

En el presente estudio se utilizó el método variacional basado en la desigualdad de Bogoliubov para estudiar el comportamiento magnético de sistemas de tamaños nanométricos en forma esférica, cilíndrica, cúbica y de paralelepípedo. Se presentan y discuten los resultados de las propiedades magnéticas de las geometrías consideradas para el  $\alpha$ -hierro de acuerdo a la teoría de escalamiento de tamaño finito y se analizan considerando el rompimiento de la simetría estructural del cristal debido a enlaces rotos por 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 ferromagnética-paramagnética. Además se muestran los diferentes comportamientos para los sistemas con las geometrías estudiadas en función del número de partículas y de la razón superficie a volumen.

### Agradecimientos

Este trabajo se financió gracias al apoyo de la Universidad de San Buenaventura bajo el proyecto 060102201201 y la Universidad de Antioquia bajos los proyectos de Sostenibilidad de los Grupos GES y G+. También agradecemos el apoyo de la Facultad de Ingenierías de la USB.

### Referencias

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