

*Análisis numérico del efecto de la
Anisotropía de Superficie en
Nanopartículas Ferromagnéticas*

Br. Alejandro López

Tutora: Dra. Nuri Hurtado

Trabajo Especial de Grado



Caracas, 19 de julio de 2010



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
Facultad de Ciencias
Escuela de Física
Mención: Computacional

Análisis numérico del efecto de la Anisotropía de Superficie en Nanopartículas Ferromagnéticas

Por:
Alejandro H. López J.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela
para optar al título de Licenciado en Física

Tutor Académico: *Dra. Nuri Hurtado*

Caracas, Julio del 2010

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Física

Veredicto

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Física de la Facultad de Ciencias, en la sesión del día 10-03-2010, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Br. **Alejandro Henrique López Jiménez**, portador de la cédula de identidad número **V-17643662**, y titulado “*Análisis numérico del efecto de la Anisotropía de Superficie en Nanopartículas Ferromagnéticas*”, el cual fue realizado bajo la tutoría de la Prof. Nuri Hurtado (UCV), a los fines de cumplir el último requisito para optar al título de **Licenciado en Física, Mención Computacional**, dejan constancia el día 19 del mes de Julio del 2010, a las 10:00 a.m., el jurado deliberó en privado y por unanimidad decidió **Aprobar** el trabajo.

Prof. Lisseta D’Onofrio

Prof. Humberto Rojas

Prof. Nuri Hurtado (UCV)
Tutora

Resumen

En este trabajo hacemos un estudio numérico de los efectos de la anisotropía superficial en cantidades termodinámicas de nanopartículas ferromagnéticas cúbicas, representadas mediante un modelo mixto de Ising de espines $S = 0, \pm 1$. Se consideran interacciones de intercambio a primeros vecinos entre los espines, así como los efectos producidos por la anisotropía de superficie (K_S) y de volumen (K_V). Variamos el tamaño de los nanocubos desde un $L_0 = 4$ espines por aristas, donde la relación superficie-volumen es mayor a uno ($S/V > 1$), hasta $L_{max} = 20$ espines con $S/V \approx 0,4$, incluyendo un tamaño intermedio $L_u = 10$ espines, cuya relación $S/V \approx 1$. Usando el método de Monte Carlo se generan configuraciones de importancia, para calcular la energía por sitio, magnetización, calor específico y susceptibilidad magnética. Hemos logrado reproducir con este modelo sencillo, muchos de los comportamientos obtenidos por otros autores con el modelo de Heisenberg. En el caso de la nanopartícula de menor tamaño, encontramos cambios importantes en el comportamiento de las cantidades termodinámicas estudiadas. Encontramos anomalías en las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética características de sistemas nanoscópicos, las cuales se atribuyen al bajo número de coordinación y la falta de compensación de los espines de superficie. Así mismo, mostramos que el ordenamiento ferromagnético o paramagnético del sistema depende de la relación entre la anisotropía superficial y la interacción de intercambio. Encontramos que en el rango donde $K_S < -J_{nn}$ se observan cambios en la temperatura crítica (T_C) del sistema, mientras que para $K_S > -J_{nn}$, T_C aumenta de manera no lineal.

Dedicatoria

*A mi Dios,
a mis padres y a mi hermano Edgar*

Agradecimientos

Agradezco primeramente la ayuda de Dios, quien con este proyecto me regalo un bello testimonio de su grandeza.

A mi madre, Hadelis Jiménez, cuya perseverancia en todo ámbito en el que ella se desenvuelve sirvió de empuje en esta parte de mi proyecto de vida. A ella dedico este trabajo y este logro para honrarla como la abnegada madre que ha sido.

A mi padre, Alejandro López, quien sumó en mi personalidad el deseo de saber y aprender ciencia. Este logro es pues, muestra del oír a mi padre y de su presencia en mi corazón.

A mi abuela, Ceri, a quien me faltarían líneas en esta hoja para agradecer cuanto ha hecho por mí.

A mi tío, Carlos, cuyo ejemplo siempre ha sido para mí digno de seguir.

A mi amigo, Ronal Coronado, cuya ayuda y compañía significaron mucho para mí durante toda la carrera.

A la profesora Nuri Hurtado, de quien recibí mucho y aprendí mucho más.

A la Universidad Central de Venezuela, sus profesores y a todos aquellos que aún sin yo conocerlos, trabajan para que nuestra educación se dé de manera satisfactoria.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Marco Teórico | 5 |
| 2.1. Nanopartículas | 5 |
| 2.1.1. Efectos de Tamaño Finito | 6 |
| 2.2. Magnetismo | 9 |
| 2.2.1. Magnetización | 9 |
| 2.2.2. Diamagnetismo | 10 |
| 2.2.3. Paramagnetismo | 10 |
| 2.2.4. Ferromagnetismo | 11 |
| 2.3. Anisotropía | 14 |
| 2.4. Modelos | 15 |
| 2.5. Método Computacional | 17 |
| 2.5.1. Mecánica Estadística | 17 |
| 2.5.2. Método de Monte Carlo | 18 |
| 2.6. Estado Base | 21 |
| 3. Metodología | 23 |
| 3.1. Energía | 23 |
| 3.2. Simulación de la Nanopartícula | 24 |
| 3.3. Implementación del Algoritmo | 25 |
| 3.4. Obtención de Datos | 26 |
| 4. Resultados | 29 |
| 4.1. Estados de Base | 29 |
| 4.1.1. Diagrama de Estados Base | 32 |
| 4.2. Efectos debidos a cambios en la Anisotropía de Superficie (K_S) | 37 |
| 4.2.1. Para $K_S > 0$, con $ J_{nn} = K_V $ | 37 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.2.2. | Para $K_S < 0$, con $ J_{nn} = K_V $ | 44 |
| 4.2.3. | Magnetización y Energía a $T/J_{nn} = 1$ | 50 |
| 4.2.4. | Conclusiones | 53 |
| 4.3. | Comportamiento de la temperatura crítica | 54 |
| 4.3.1. | Temperatura Crítica | 54 |
| 4.3.2. | Conclusiones | 54 |
| 4.4. | Efectos por cambios en la Interacción de Intercambio (J_{nn}) . . | 57 |
| 4.4.1. | Comportamiento de las cantidades termodinámicas . . | 57 |
| 4.4.2. | Conclusiones | 58 |
| 5. | Conclusiones | 63 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Nanomundo | 6 |
| 2.2. Relación superficie-volumen | 7 |
| 2.3. Orden ferromagnético de espines | 11 |
| 2.4. Dominios magnéticos | 13 |
| 2.5. Modelo de Ising | 15 |
| 2.6. Modelo XY | 16 |
| 2.7. Modelo de Heisenberg | 16 |
| 3.1. Configuraciones posibles | 24 |
| 3.2. Cara del nanocubo | 24 |
| 4.1. Lugares de la red. Espín (bordeado en negro) perteneciente a: (a) el volumen, (b) una cara de la superficie, (c) un borde y (d) una esquina de la celda cúbica. | 30 |
| 4.2. Distribución de Energía para un cubo de $L = 3$ con $2J_{nn} =$ $K_S = K_V$. N representa la degeneración de un estado con energía $\langle E \rangle$ | 34 |
| 4.3. Diagrama de Estados Base para variaciones de J_{nn} y K_S/K_V | 34 |
| 4.4. Energía del estado base en función de la relación superficie- volumen, para 6 valores diferentes del cociente de anisotropías K_S/K_V con $ J_{nn} = K_V $ | 36 |
| 4.5. Magnetización en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquier- da) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $ J_{nn} = K_V $ | 40 |
| 4.6. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = 1$. Usando $ J_{nn} = K_V $ | 41 |

- 4.7. Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquierda) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $|J_{nn}| = |K_V|$. . . 42
- 4.8. Calor específico en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquierda) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $|J_{nn}| = |K_V|$. . . 43
- 4.9. Magnetización en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ 46
- 4.10. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ 47
- 4.11. Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$. . . 48
- 4.12. Calor específico en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ 49
- 4.13. Energía en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$ 51
- 4.14. Magnitud de la magnetización en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$ 51
- 4.15. Magnitud de la magnetización de superficie en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$ 52
- 4.16. Temperatura crítica en función de la relación superficie-volumen. 56
- 4.17. Temperatura crítica en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. 56
- 4.18. Magnetización en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha). 59
- 4.19. Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 10$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha). . 60
- 4.20. Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha). . 61

Capítulo 1

Introducción

Desde hace más de una década, científicos de diversas áreas están enfocados en estudiar y trabajar con los “nuevos” materiales que les ofrece el mundo nanoscópico. Materiales caracterizados en el mundo macroscópico ahora muestran una nueva cara cuando se presentan a otras escalas, lo que abre las posibilidades de desarrollar nuevas tecnologías. La nanotecnología se nos presenta hoy como una potentísima herramienta capaz de transformar la sociedad como lo hizo la electrónica en la primera mitad del siglo XX. La potencialidad de estas nuevas tecnologías parece verdaderamente ilimitada. Estudios de algunos materiales son bastante prometedores en cuanto a sus posibles aplicaciones, como por ejemplo el *FePt* en almacenamiento de datos, materiales nanocompuestos y biomedicina, o aleaciones FINEMET (aleación de Cobre, Niobio, Hierro, Silicio y Boro) para la realización de muchos tipos de componentes magnéticos, como los reactores saturables, bobinas y transformadores, ya que tienen excelentes propiedades magnéticas [1, 2].

Las nanopartículas poseen propiedades magnéticas diferentes a las presentes en un sistema voluminoso compuesto de este mismo material. Dichas características dependen fuertemente de los efectos de tamaño. Cambios en el número de coordinación y la falta de compensación de los espines en la superficie, son los responsables de estas anomalías en el comportamiento magnético de los sistemas nanoscópicos [3, 4, 5].

A nanoescalas la anisotropía superficial es un tópico de considerable interés desde el punto de vista teórico y experimental. Por ejemplo, en películas metálicas ultrafinas se puede aplicar una magnetización perpendicular a la

superficie, útil al pensar en grabación magnética de datos. Las nanopartículas con alta anisotropía son esenciales en aplicaciones avanzadas tales como medios de grabación magnética [6, 7], imanes de alto rendimiento [8], sensores y transportadores de drogas en biomedicina [9].

Estudiar las configuraciones de espín resultantes de muestras ferromagnéticas, a una temperatura dada, es una tarea que puede ser realizada usando simulaciones computacionales. En general, se hacen estudios de materiales ferromagnéticos mediante modelos como el de Ising [10, 11], el XY y el de Heisenberg, entre otros; siendo el modelo de Heisenberg uno de los más usados [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Ciertos materiales como la maghemita [16], la magnetita [14] y nanopartículas compuestas [15], han sido estudiados y caracterizados utilizando simulaciones Monte Carlo [13], encontrando interesantes resultados respecto al comportamiento de las magnetizaciones de saturación a una temperatura dada, así como su relación con la razón entre las constantes de anisotropía superficial y volumétrica (K_S/K_V).

Algunos autores han estudiado la influencia de la anisotropía superficial en las propiedades magnéticas de nanopartículas ferromagnéticas, mediante un método Monte Carlo y el modelo de Heisenberg [15, 16, 17]. En sus trabajos el interés particular ha sido el estudio de las nanopartículas de $FePt$ para la grabación de datos de alta densidad [15], encontrando que la anisotropía de superficie puede ejercer una fuerte influencia sobre la estructura magnética de una nanoesfera ferromagnética, y que estos efectos son más significativos en partículas ferromagnéticas con baja temperatura de Curie, donde la anisotropía de superficie es comparable a la de energía de intercambio. Encontraron que mientras más grande es la razón superficie-volumen, más fuerte es dicha influencia.

A diferencia de los trabajos donde hacen estudios mediante el modelo de Heisenberg [15], aquí nos planteamos simular una nanopartícula magnética usando el modelo de Ising, el cual es mucho más sencillo y cuyos resultados suelen ser interesantes y satisfactorios para sistemas macroscópicos. Estudiamos algunas propiedades magnéticas de nanocubos ferromagnéticos aislados, considerando interacciones de intercambio a primeros vecinos, así como condiciones de borde libre para tomar en cuenta los efectos de superficie. Cubos de diferentes tamaños son considerados.

El trabajo está estructurado en capítulos. En el capítulo II colocamos las referencias teóricas y definiciones necesarias para desarrollar el trabajo, tales como conceptos y características de la escala nanoscópica, las cantidades termodinámicas a calcular, método de Monte Carlo y modelos. En el capítulo III se describe la metodología empleada. En el capítulo IV presentaremos los resultados obtenidos a partir de la técnica de Monte Carlo, así mismo mostraremos los cálculos analíticos de estado base del sistema a baja temperatura. Por último, en el capítulo V, presentaremos las conclusiones obtenidas del análisis de resultados.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se exponen las bases teóricas necesarias para el desarrollo de este trabajo. Primero se presentarán conceptos de sistemas nanoscópicos para dar idea de la escala y características que estos presentan, se tocarán temas como magnetismo, mecánica estadística y hamiltonianos que describen sistemas de espines así como de la técnica Monte Carlo que fue usada en este trabajo para estudiar las variables termodinámicas del sistema.

2.1. Nanopartículas

Las nanopartículas son un conjunto de átomos o moléculas enlazados entre sí, con un radio del orden de o menor a $100nm$.

Un nanómetro es $10^{-9}m$ o 10Å , por lo que un conjunto de átomos o moléculas que formen partículas con radios menores a 100Å pueden ser considerados como nanopartículas. En la Figura 2.1 se presenta una clasificación arbitraria de cúmulos atómicos, según el tamaño y muestra la relación existente entre el número de átomos de cúmulos y su radio. Definir así estos sistemas, basándose solo en el tamaño, no es totalmente satisfactorio porque realmente no hace una distinción entre las moléculas y las nanopartículas. Muchas moléculas contienen más de 25 átomos, lo que representa un cúmulo de un nanómetro de radio, particularmente las moléculas biológicas. Las nanopartículas se pueden construir por ensamblaje de átomos individuales o mediante subdivisión de materiales voluminosos.

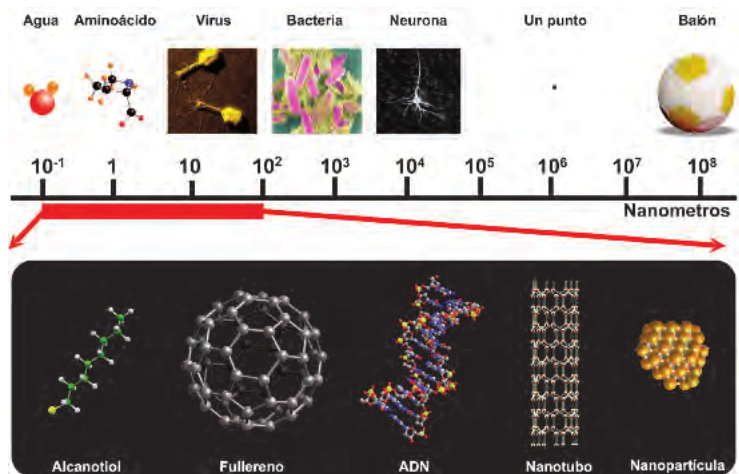


Figura 2.1: Nanomundo

Tomado de [21].

Una definición de trabajo para una nanopartícula puede ser la de un agregado de átomos entre 1 y 100 nm, visto como una subdivisión de un material voluminoso y de dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno [21].

2.1.1. Efectos de Tamaño Finito

Un mismo sistema, a medida que es considerado a escalas menores (atómica, nanoscópica, microscópica, entre otras), presenta características diferentes a las mostradas a grandes escalas (macroscópicas). Estas características, en general, se deben a los llamados efectos de tamaño finito. A escalas macroscópicas el número de átomos que están contenidos en el volumen de un material supera, por varios ordenes de magnitud, a los presentes en la superficie de dicho material, esto hace que, en la gran mayoría de los materiales, la física a escalas macroscópicas este definida por los átomos contenidos en el volumen. Puede haber excepciones, por ejemplo al pensar en materiales con cierto grado de porosidad. En la Figura 2.2 se presenta esquemáticamente como varía con el tamaño la relación superficie-volumen, la Figura

2.2(b) posee el mismo orden cristalográfico al de la Figura 2.2(a), sin embargo, presenta mayor cantidad de átomos en la superficie que contenidos en el volumen, a diferencia del sistema representado en (a).

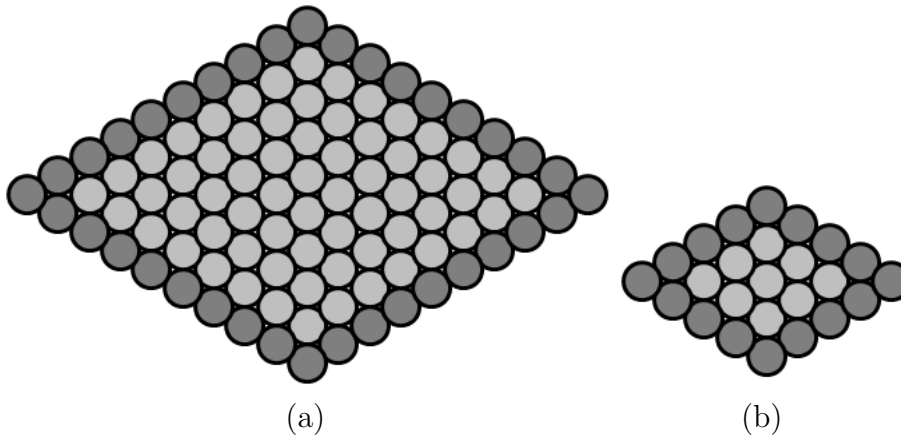


Figura 2.2: Relación superficie-volumen

(a) representa una partícula de mayor tamaño que (b). En (b) el número de átomos en la superficie es mayor a los contenidos en el volumen, esto es el caso contrario a (a).

Para ilustrar estas características daremos un ejemplo sencillo tomando átomos de oro y considerando que su diámetro es de $0,1nm$.

| Átomos \ Volumen | $1cm^3$ | $1nm^3$ |
|------------------|----------------------|--------------------|
| Superficie | $7,6 \times 10^{16}$ | $7,6 \times 10^2$ |
| Volumen | $1,9 \times 10^{24}$ | $1,9 \times 10^3$ |
| Relación S/V | 4×10^{-8} | 4×10^{-1} |

Cuadro 2.1: Relación superficie-volumen para un cubo de oro

En el Cuadro 2.1 se observa que, si el cubo de oro ocupa un volumen de $1cm^3$, el número de átomos que se encuentran dentro del volumen es $1,9 \times 10^{24}$ mientras que en la superficie habrán $7,6 \times 10^{16}$ átomos, la relación superficie-volumen es del orden de 10^{-8} . Sin embargo, al pensar en sistemas

nanoscópicos dicha relación cambia. Para sistemas con diámetros del orden de nanómetros los átomos en la superficie representan porciones importantes respecto al número total de átomos, lo que afecta en buena medida las características del material. Si el cubo de oro ocupa un volumen de $1nm^3$, el número de átomos que se encuentran dentro del volumen es $1,9 \times 10^3$ mientras que en la superficie habrán $7,6 \times 10^2$ átomos. La relación superficie-volumen es ahora del orden de 10^{-1} (ver Cuadro 2.1).

2.2. Magnetismo

El sistema que se ha estudiado en este trabajo es un sistema ferromagnético, por ello, presentaremos algunos conceptos de interés sobre este tópico.

2.2.1. Magnetización

Un material magnético puede ser considerado como constituido por un conjunto de momentos dipolares magnéticos. Cada dipolo es realmente una espira atómica de corriente que no puede dividirse en polos individuales. El estado magnético del material se describe por el vector magnetización \vec{M} , cuyo módulo es igual al momento magnético total por unidad de volumen:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{m}_i. \quad (2.1)$$

Los átomos que conforman cualquier material, se pueden considerar como constituidos por electrones moviéndose en órbitas circulares alrededor de un núcleo estacionario. La carga electrónica e^- , en un movimiento orbital se comporta como una delgada espira de corriente que posee un momento magnético \vec{m} , conocido como momento magnético orbital. Además, también cuentan con un momento magnético intrínseco, llamado momento de *espín*, que contribuye a su momento dipolar magnético total. El espín es un efecto que sólo tiene explicación en el marco de la mecánica cuántica relativista. El momento magnético de espín es el considerado en los cálculos de energía del sistema estudiado en este trabajo.

Una contribución adicional a la magnetización de un material, aunque muy pequeña, procede de algunos núcleos atómicos que poseen momentos magnéticos de espín asociados a sus protones y neutrones constituyentes[23].

Susceptibilidad magnética: En muchas sustancias la magnetización resulta proporcional a la intensidad de un campo magnético externo aplicado:

$$\vec{M} = \chi \vec{B}_0, \quad (2.2)$$

siendo la constante χ la susceptibilidad magnética. Dicha constante da una medida de cuan fácil es conseguir que un material adquiera cierta magne-

tización aplicando un campo magnético uniforme de cierta magnitud. Los cambios en la susceptibilidad magnética de un material están asociados con la ruptura de simetría del sistema, por ello, este es uno de los valores estudiados en este trabajo.

En general, podemos clasificar los materiales magnéticos de acuerdo al valor de su susceptibilidad magnética.

2.2.2. Diamagnetismo

$$\chi \text{ negativa y } |\chi| \ll 1$$

En los materiales diamagnéticos, los átomos individuales no tienen un momento magnético permanente y, en ausencia de un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos de cada átomo suman cero. La aplicación de un campo externo modifica la velocidad de los electrones e induce así un momento magnético en cada átomo. De acuerdo a la Ley de Lenz, el momento dipolar inducido es tal que tiende a minimizar el cambio de flujo que atraviesa la órbita, dando lugar a que la susceptibilidad, χ , sea negativa. El diamagnetismo está presente en *todas* las sustancias, pero es un efecto muy débil que se ve enmascarado en los materiales cuyos átomos tienen momentos magnéticos permanentes [23].

2.2.3. Paramagnetismo

$$\chi \text{ positiva y } |\chi| \ll 1$$

En materiales paramagnéticos los átomos tienen dipolos magnéticos permanentes que interaccionan débilmente y, a temperaturas ordinarias, se encuentran orientados en forma aleatoria. Cuando se aplica un campo externo, los dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo pero dicho alineamiento es impedido por la agitación térmica.

La magnetización, a una temperatura y un campo dado, depende del número de dipolos magnéticos alineados paralelamente al campo en exceso sobre los que están alineados en sentido opuesto. Si existen N átomos por unidad de volumen, cada uno con un momento magnético m , la susceptibilidad magnética disminuye al aumentar la temperatura de acuerdo con la Ley de Curie [23], esta es

$$\chi = \frac{C}{T}$$

, donde C es la constante de Curie y T la temperatura.

2.2.4. Ferromagnetismo

χ positiva y $|\chi| \gg 1$

Los materiales que son de interés para nuestro trabajo son los ferromagnéticos. El ferromagnetismo, al igual que el paramagnetismo, se observa en materiales cuyos átomos tienen momentos dipolares magnéticos permanentes. Lo que los distingue de los materiales paramagnéticos es que los ferromagnéticos muestran una fuerte interacción entre los átomos cercanos que conservan alineados sus momentos dipolares como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3, aun cuando se elimine el campo magnético externo. En todo caso, el que ocurra esto depende de la intensidad de los dipolos y, como el campo dipolar cambia con la distancia, de la separación de los átomos del material. Algunos átomos pueden ser ferromagnéticos en una clase de material pero no en otra, por ser distinto su espaciamiento. Entre los materiales ferromagnéticos comunes a temperatura ambiente se encuentra en hierro, el cobalto y el níquel.

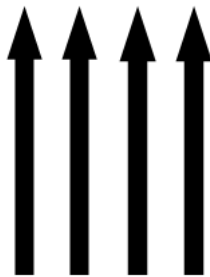


Figura 2.3: Orden ferromagnético de espines

Podemos disminuir la efectividad del acoplamiento entre átomos cercanos que causa el ferromagnetismo, elevando la temperatura de la sustancia. La

temperatura a la cual un material ferromagnético se convierte en uno paramagnético se llama *temperatura de Curie*. Por ejemplo, la temperatura de Curie del hierro es de 770 grados centígrados; por arriba de esta temperatura se vuelve paramagnético.

La magnitud del campo magnético total dentro del material puede ser de 10^3 o 10^4 veces mayor que la magnitud del campo aplicado. La susceptibilidad magnética de un material ferromagnético no es constante; tampoco el campo total, ni la magnetización crecen linealmente con el campo aplicado, ni siquiera con valores pequeños de éste[24].

Dominios Magnéticos: un material como el hierro se compone de una gran cantidad de cristales microscópicos. En cada uno hay *dominios magnéticos*, regiones en que el acoplamiento de los dipolos magnéticos atómicos produce esencialmente una alineación perfecta de todos los átomos. Existen muchos dominios: sus dipolos apuntan en varias direcciones y el resultado neto de sumar estos momentos dipolares en un material ferromagnético no magnetizado da magnetización cero. En la Figura 2.4 los dominios magnéticos están representados por las flechas negras, las líneas que separan los dominios magnéticos se llaman paredes del dominio y es donde los momentos individuales rotan gradualmente hasta coincidir con la dirección del dominio adyacente.

Cuando el material se coloca en un campo externo, pueden presentarse dos efectos:

1. Los dipolos fuera de las paredes de los dominios que se alinean con el campo pueden girar y alinearse, permitiendo con ello que tales dominios crezcan a expensas de los dominios cercanos.
2. Los dipolos de los dominios no alineados pueden oscilar enteramente hasta alinearse con el campo aplicado.

En uno u otro caso habrán más dipolos alineados con el campo aplicado y el material presentará mayor magnetización. Cuando se elimina el campo, las paredes del dominio no recobran por completo su posición anterior y el material conserva una magnetización en la dirección del campo aplicado [24].

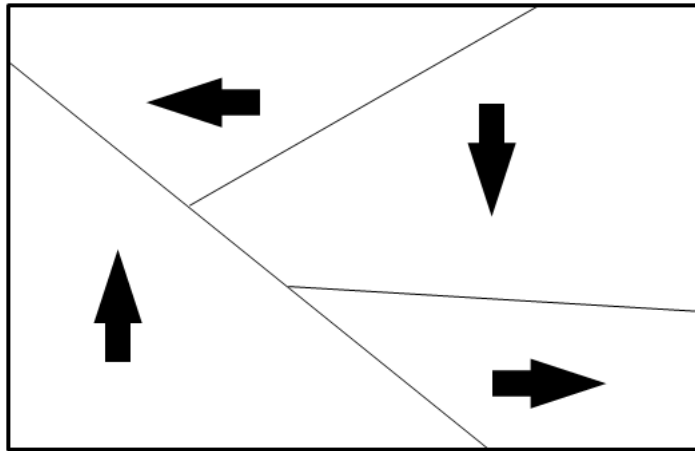


Figura 2.4: Dominios magnéticos

2.3. Anisotropía

La anisotropía magnética cristalina es uno de los conceptos más relevantes en nuestro trabajo y está definida como la dependencia de la energía de un sistema de momentos magnéticos paralelos con la orientación de dichos momentos respecto a los ejes característicos de la muestra [22]. Esta puede ser causada por fenómenos como rompimientos de simetría en la superficie o magnetostricción. La magnetostricción es una propiedad de los materiales magnéticos que hace que cambien de forma ante la presencia de un campo magnético.

La anisotropía se superficie rompe la simetría del sistema al definir una orientación preferencial para aquellos átomos que formen parte de la superficie de la nanopartícula. Esta orientación puede estar, o no, alineada con el eje fácil de orientación del sistema. En nuestro trabajo, la relevancia de dicha anisotropía en el comportamiento del sistema esta representada por el valor de K_S . Los átomos contenidos en el volumen presentan una orientación preferencial fija representada por la anisotropía de volumen (K_V).

En magnetismo, se conoce como eje de fácil imanación a aquella dirección espacial, para una molécula o para un cristal, en la que la susceptibilidad magnética es máxima. De esta forma, para un campo magnético aplicado en diferentes direcciones del espacio, la magnetización será máxima cuando el eje del campo coincida con el eje de fácil imanación. Cualquier material cuya imanación no se disponga de forma preferente en un eje privilegiado sufrirá una desimanación espontánea en ausencia de campo [20]. En el trabajo, en algunos casos llamaremos al eje fácil de orientación *eje z*.

La anisotropía de superficie puede causar magnetizaciones perpendiculares a la superficie del material, siendo ésta útil al pensar en grabación de datos y, si consideramos sistemas nanoscópicos, grabación de datos de alta densidad. Si se quiere pensar en una nanopartícula magnetizada como un posible bit entonces es necesario saber cómo puede afectar dicha anisotropía en la magnetización de la nanopartícula y es, precisamente, el objetivo de este trabajo.

2.4. Modelos

En esta sección describiremos los modelos matemáticos usados para este tipo de estudios.

En mecánica cuántica el Hamiltoniano es el operador cuyos autovalores representan la energía total del sistema. Un problema típico planteado por la física estadística es calcular promedios de observables macroscópicos de un sistema para el cual se supone conocido su Hamiltoniano. Para sistemas magnéticos, si un ferromagneto tiene anisotropía uniaxial muy alta en presencia de un campo magnético, podemos describirla por el *Modelo de Ising*, donde N espines S_i (Figura 2.5) interactúan como [26]:

$$\mathcal{H}_{Ising} = -J \sum_{i,j} S_i S_j - H \sum_{i=1} S_i, \quad S_i = \pm 1, \quad (2.3)$$



Figura 2.5: Modelo de Ising

donde el espín S_i en un punto de la red i puede apuntar hacia arriba o hacia abajo del eje fácil. La energía de intercambio J es restringida en la ecuación (2.3) a los primeros vecinos, y H es el campo magnético (el término $-H \sum_{i=1} S_i$ describe la energía de Zeeman del sistema). Este modelo es equivalente a considerar sólo la proyección del momento magnético en la dirección fácil de magnetización. En este trabajo usamos el modelo conocido como el *Modelo Mixto de Ising*, en el que $S_i = 0, \pm 1$, que toma en cuenta cuando el momento magnético de espín se orienta perpendicular al eje fácil, es decir, cuando su proyección es nula ($S_i = 0$).

Otro caso ocurre si el ferromagneto tiene anisotropía planar (el espín es restringido a estar en el plano xy , Figura 2.6) se describe con el *Modelo XY*:

$$\mathcal{H}_{XY} = -J \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H_x \sum_{i=1} S_i^x, \quad (2.4)$$

$$(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 = 1,$$

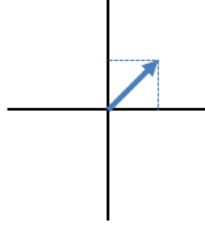


Figura 2.6: Modelo XY

o si es completamente anisotrópico (Figura 2.7) se usa el *Modelo de Heisenberg*:

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = -J \sum_{i,j} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - H_z \sum_{i=1} S_i^z, \quad (2.5)$$

$$(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 + (S_i^z)^2 = 1.$$

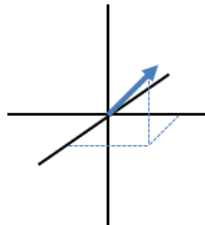


Figura 2.7: Modelo de Heisenberg

2.5. Método Computacional

En esta sección daremos algunas nociones sobre el método computacional utilizado en el presente trabajo, el método Monte Carlo, el cual está basado en argumentos estadísticos, por lo tanto inicialmente introduciremos algunos conceptos importantes de la mecánica estadística.

2.5.1. Mecánica Estadística

El promedio térmico de cualquier observable $\langle A(\vec{x}) \rangle$, es definido en el conjunto canónico como

$$\langle A(\vec{x}) \rangle_T = \frac{1}{Z} \int \exp[-E(\vec{x})/k_B T] A(\vec{x}) d\vec{x} \quad , \quad (2.6)$$

donde $Z = \int \exp[-E(\vec{x})/k_B T] d\vec{x}$, es la función de partición y \vec{x} se encuentra en el espacio de fase para el conjunto de variables que describen los grados de libertad considerados.

El factor normalizado de Boltzmann

$$p(\vec{x}) = \frac{1}{Z} \exp[-E(\vec{x})/k_B T] \quad (2.7)$$

juega el rol de densidad de probabilidad, describiendo el peso estadístico con el cual la configuración \vec{x} ocurre en equilibrio térmico.

La mecánica estadística del equilibrio parte de la idea de aproximar la ecuación exacta (2.6), donde se integra sobre todos los estados $\{\vec{x}\}$ con sus pesos característicos $p(\vec{x})$, por una integración usando solo un subconjunto característico de los puntos del espacio de fase $\{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_M\}$ los cuales son usados como una muestra estadística. Claramente, si uno considera el límite $M \rightarrow \infty$, la suma discreta

$$\langle A(\vec{x}) \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M \exp[-E(\vec{x}_l)/k_B T] A(\vec{x}_l)}{\sum_{l=1}^M \exp[-E(\vec{x}_l)/k_B T]} \quad (2.8)$$

debe aproximarse a la ecuación (2.6), como en rutinas de integración numérica donde las integrales son reemplazadas por sumas. Para grados de libertad discretos, como en el problema de Ising, $\int d\vec{x}$ en la ecuación (2.6) representa una suma discreta sobre todos los 2^N estados $\vec{x} = (S_1, S_2, \dots, S_N)$, pero

en la ecuación (2.8) deseamos entonces trabajar con un subconjunto pequeño de esos estados solamente, $M \ll 2^N$, que sea manejable computacionalmente.

Utilizando técnicas de la física estadística calcularemos a partir del Hamiltoniano, \mathcal{H} , el promedio de la energía, $\langle E \rangle$, y el promedio de la magnetización, $\langle M \rangle$, por grado de libertad. Además de valores medios de susceptibilidad magnética χ y calor específico C .

Se puede demostrar que C y χ están relacionados con las fluctuaciones de la energía E y de la magnetización M de la siguiente manera [27]:

$$C_M = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_H = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}, \quad (2.9)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} \right)_T = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T}, \quad (2.10)$$

donde $\beta = 1/k_B T$. En este trabajo tomamos $k_B = 1$.

2.5.2. Método de Monte Carlo

Los llamados métodos de Monte Carlo son técnicas numéricas basadas en la utilización de números aleatorios (pseudo-aleatorios), con el fin de aproximar las soluciones exactas de cálculos de: integrales, observables macrocópicas, exponentes críticos, procesos sub-atómicos, problemas de dispersión, evolución de poblaciones, entre otros. En general cualquier método que utilice una secuencia de números aleatorios es conocido como un método de Monte Carlo[25].

Suponga que queremos considerar un proceso donde los posibles estados x_l son seleccionados según alguna probabilidad $P(\vec{x}_l)$. Escogiendo este conjunto $\{\vec{x}_l\}$ para la estimación de promedios térmicos, la ecuación (2.8) es reemplazada por

$$\langle A(\vec{x}) \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M \exp[-E(\vec{x}_l)/k_B T] A(\vec{x}_l) / P(\vec{x}_l)}{\sum_{l=1}^M \exp[-E(\vec{x}_l)/k_B T] / P(\vec{x}_l)}. \quad (2.11)$$

Uno de los algoritmos de Monte Carlo más conocido es el de Muestreo de Importancia, el cual representa una opción simple y la más natural para

$P(\vec{x}_l)$ en la ecuación (2.11), esta sería $P(\vec{x}_l) \propto \exp[-E(\vec{x}_l)/k_B T]$; así los factores de Boltzmann se cancelan y la ecuación 2.11 se reduce a un simple promedio aritmético

$$\langle A(\vec{x}) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M A(\vec{x}_l). \quad (2.12)$$

El problema es, por supuesto, encontrar un procedimiento que prácticamente lleve a cabo el llamado Muestreo de Importancia.

Otro algoritmo conocido y uno de los mas aplicados es el Algoritmo Metrópolis, el cual ha sido implementado en nuestro trabajo y propone la idea de no escoger los estados sucesivos $\{\vec{x}_l\}$ independientemente unos de otros, sino construir un proceso de Markov, donde cada estado \vec{x}_{l+1} es construido de un estado previo \vec{x}_l por medio de una adecuada probabilidad de transición $W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1})$. Este algoritmo señala que es posible escoger la probabilidad de transición W tal que en el límite $M \rightarrow \infty$, la función de distribución $P(\vec{x}_l)$ de los estados generada por el proceso de Markov tiende hacia la distribución de equilibrio

$$P_{eq}(\vec{x}_l) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(\vec{x}_l)}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

como es deseado. Una condición suficiente para lograr esto es imponer el principio del balance detallado

$$P_{eq}(\vec{x}_l)W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1}) = P_{eq}(\vec{x}_{l+1})W(\vec{x}_{l+1} \rightarrow \vec{x}_l). \quad (2.14)$$

La ecuación (2.14) implica que la razón de probabilidades de transición para un “movimiento” $\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1}$ y el movimiento inverso $\vec{x}_{l+1} \rightarrow \vec{x}_l$ depende únicamente del cambio en la energía $\Delta E = E(\vec{x}_{l+1}) - E(\vec{x}_l)$,

$$\frac{W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1})}{W(\vec{x}_{l+1} \rightarrow \vec{x}_l)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) obviamente no define una única $W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1})$. En el presente trabajo se escogió W de la siguiente manera

$$W_{(x_l \rightarrow x_{l+1})} = \begin{cases} 1 & \text{si } \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta E} & \text{si } \Delta E > 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

Con la definición 2.16 queremos expresar lo siguiente:

- Si $\Delta E \leq 0$ implica que la configuración \vec{x}_{l+1} que consideramos tiene una energía menor que la configuración \vec{x}_l , por lo que el movimiento representa ir a un estado de mayor equilibrio. Por lo tanto, la probabilidad de transición es igual a uno.
- Si $\Delta E > 0$ implica que la configuración \vec{x}_{l+1} que consideramos tiene mayor energía que la configuración \vec{x}_l . Escogemos entonces un peso estadístico $e^{-\beta\Delta E}$ que compararemos con un número aleatorio, de esta comparación estocástica dependerá el aceptar o no el movimiento a la nueva configuración \vec{x}_{l+1} .

2.6. Estado Base

El estado de mínima energía de un sistema a una temperatura dada, se conoce como estado cero o estado base. Algunos sistemas poseen más de un mínimo total y/o varios mínimos locales.

Existen sistemas que poseen N diferentes estados cuya energía corresponde a la del estado base, en estos casos se dice que el estado está N -veces degenerado.

En este trabajo se plantea estudiar los estados base del sistema, generando todas las configuraciones posibles, de un arreglo cúbico que tiene 3 átomos por arista. Este nanocubo es el más pequeño que presenta los cuatro tipos de sitio en los que se puede encontrar un espín dentro del arreglo. De esta manera se tienen átomos en las esquinas, en las aristas, en las caras y el volumen.

Capítulo 3

Metodología

Presentamos a continuación la forma en que se realizaron los estudios del sistema. Se parte explicando la manera que se realizó el análisis de los estados base, luego cómo se implementó el algoritmo y finalmente cómo se extrajeron y utilizaron los datos recopilados.

3.1. Energía

El Hamiltoniano planteado en el trabajo con el modelo de Ising es:

$$\mathcal{H}_i = -J \sum_{i,j} S_i S_j - K_S S_{i,S}^2 - K_V S_{i,V}^2, \quad S_i = 0, \pm 1, \quad (3.1)$$

donde K_S representa el efecto i -ésimo del espín $S_{i,S}$ en la superficie con el resto de los espines de la superficie y K_V representa el efecto i -ésimo del espín $S_{i,V}$ con el resto de los espines contenidos en el volumen. Tomando en cuenta que K_S no ejerce ningún efecto directo sobre los espines contenidos en el volumen ($S_{i,V}$) mostrados en la Figura 3.1(a). Así mismo, K_V no afecta directamente a aquellos espines que pertenecen a la superficie ($S_{i,S}$) mostrados en las Figuras 3.1(b), (c) y (d).

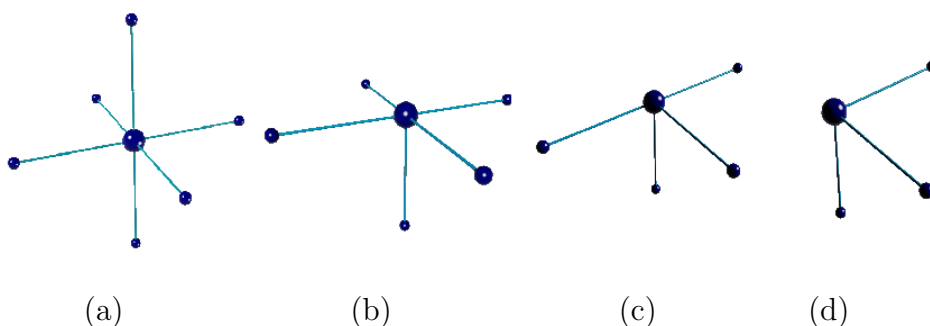


Figura 3.1: Configuraciones posibles

3.2. Simulación de la Nanopartícula

La simulación se llevó a cabo utilizando un código en lenguaje C, el cual fué desarrollado en su totalidad para este trabajo. Se creó una matriz cúbica que simula el cúmulo de átomos de $S = 0, \pm 1$ con condiciones de borde libre, pertenecientes a la nanopartícula. Un bosquejo de lo que representa el arreglo es presentado en la Figura 3.2.

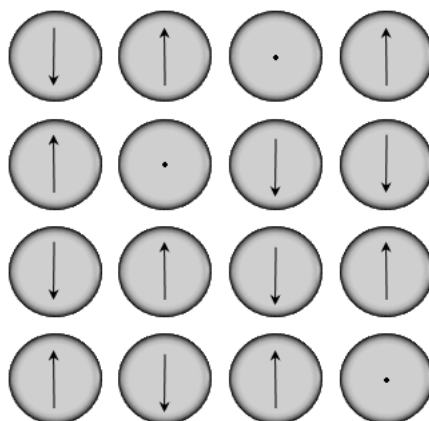


Figura 3.2: Cara del nanocubo

Se hizo un estudio de tamaño de la nanopartícula, tomándolas de 25^3 , 20^3 , 16^3 , 13^3 , 10^3 , 8^3 , 6^3 , 5^3 y 4^3 átomos.

Una nanopartícula de 3^3 fue utilizada en el cálculo de la energía de las configuraciones de estado base, ya que es el mínimo tamaño que posee átomos en todas las situaciones, es decir, átomos que poseen 6, 5, 4 y 3 vecinos.

El sistema es inicializado en el estado de mínima energía a $T = 0$ (con todos los espines $S = 1$) permitiendo que el sistema evolucione a medida que se aumenta la temperatura, utilizando el método Monte Carlo para generar las diferentes configuraciones del sistema; la configuración inicial para la recopilación de datos es aquella que emerge como resultado del calentamiento.

3.3. Implementación del Algoritmo

Hemos utilizado el algoritmo metrópolis [26]. Se aplica el método especificando primero el tipo y tamaño del arreglo y las condiciones de borde a ser usadas. Aquí tomamos una red cúbica simple de tamaño $L \times L \times L$ (un cubo) y condiciones de borde no periódicas. El recorrido es secuencial a través de la red. La configuración de espines inicial para $T + \Delta T$ es la última considerada a temperatura T . El algoritmo consiste en la implementación de los siguientes pasos:

1. Haciendo un barrido secuencial se selecciona un sitio i de la red cuyo espín S_i será el espín considerado para cambiar de estado ($S_i \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons -S_i$), o no.
2. Se calcula la variación de energía ΔE asociado al posible cambio de estado del espín.
3. Si $\Delta E < 0$ se acepta el cambio.
4. En caso contrario ($\Delta E > 0$), se calcula la probabilidad de transición W para dicho cambio.
5. Se genera un número aleatorio, r , uniformemente distribuido entre cero y la unidad.
6. Si $r < W$ se voltea el espín, de otra manera no se cambia.

7. En cualquiera de los casos anteriores, la configuración de los espines obtenida de esta manera al final del paso (5) es contada como una “nueva configuración”.
8. Se analiza la configuración almacenando sus propiedades para calcular los valores promedios deseados.

3.4. Obtención de Datos

Hacemos el barrido secuencial de 10^6 Pasos de Monte Carlo (MCS) a nanopartículas que poseen menos de siete átomos por arista ($L \leq 7$) y de 10^4 MCS para tamaños superiores a quince átomos por arista ($L \geq 15$), en rangos intermedios usamos 10^5 MCS.

Las configuraciones consideradas ($MCS \times L^3$) fueron divididas en cinco bloques ($NB = 5$) de igual número ($P = MCS \times L^3 / NB$), con la finalidad de obtener cinco conjuntos de datos descorrelacionados. Para cada MCS se calculó la energía por sitio:

$$E_{MCS} = \langle \mathcal{H}_{MCS} \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{l=1}^{L^3} E_l \quad (3.2)$$

y la magnetización,

$$M_{MCS} = \frac{1}{L^3} \sum_{i=1}^{L^3} S_i. \quad (3.3)$$

La energía por sitio de un conjunto de configuraciones en un bloque (P), viene dada por:

$$\langle E \rangle_B = \frac{1}{P} \sum_{l=1}^P E_l, \quad (3.4)$$

y la magnetización promedio por:

$$\langle M \rangle_B = \frac{1}{P} \sum_{l=1}^P M_l. \quad (3.5)$$

Con estos valores se determinó el calor específico y la susceptibilidad magnética, mediante las ecuaciones (2.9) y (2.10).

Finalmente, los valores promedios son determinados con:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{NB} \sum_{B=1}^{NB} O_B, \quad (3.6)$$

y los errores asociados a cada medida, vendrían dados por:

$$\Delta O = \sqrt{\frac{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2}{(NB - 1)}}. \quad (3.7)$$

Hacemos variaciones del tamaño de la nanopartícula desde $L = 20$, donde las curvas características de E , M , C y χ son similares a las encontradas en sistemas macroscópicos, hasta valores de $L = 4$ donde los cambios en el comportamiento de algunas curvas características son evidentes.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos al estudiar numéricamente una nanopartícula ferromagnética mediante el modelo de Ising. Primero mostraremos los resultados encontrados al hacer un estudio analítico de los estados base y luego los resultados de las cantidades termodinámicas, obtenidos del método estadístico aplicado en el estudio de la nanopartícula ferromagnética.

4.1. Estados de Base

A continuación presentamos los resultados del cálculo analítico de los estados base de la nanopartícula ferromagnética de espines $S_i = 0, \pm 1$. Debido a que el número de vecinos de un espín S_i cambia de acuerdo a la posición que ocupa dentro de la red, haremos un estudio detallado de esto.

Consideremos que el espín está dentro del volumen (Figura 4.1(a)), en este caso el número de vecinos es seis. Para los espines de la superficie tenemos tres casos diferentes, cuando S_i pertenece a una cara del arreglo (Figura 4.1(b)) posee cinco vecinos, al pertenecer a una arista del cubo (Figura 4.1(c)) tendrá 4 vecinos y, por último, tendrá 3 vecinos si se encuentra en una esquina de la celda cúbica (Figura 4.1(c)).

1. La energía de un espín dentro del volumen (Figura 4.1(a)) viene dada

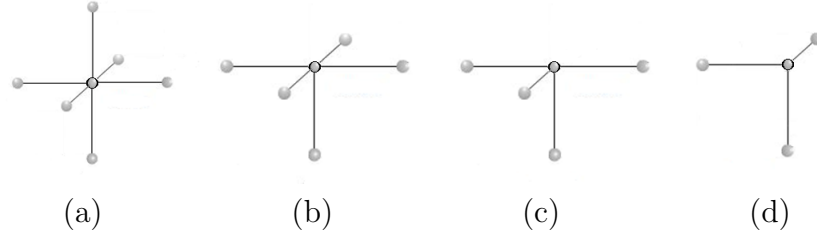


Figura 4.1: Lugares de la red. Espín (bordeado en negro) perteneciente a: (a) el volumen, (b) una cara de la superficie, (c) un borde y (d) una esquina de la celda cúbica.

por:

$$E_i^1 = -J_{nn} \sum_{j=1}^6 S_i S_j - K_V S_i^2$$

Ya que la anisotropía superficial (K_S) no contribuye en este caso. A $T = 0$ todos los espines S_j están ordenados en la misma dirección de S_i , por lo que la energía del i -ésimo espín de volumen viene dada por:

$$\begin{aligned} &= -J_{nn}(\pm 1) \sum_{j=1}^6 S_j - K_V(\pm 1)^2 \\ &= \mp J_{nn}(\pm 6) - K_V \\ E_i^1 &= -6J_{nn} - K_V \end{aligned} \quad (4.1)$$

2. Para un espín de superficie sobre una cara del arreglo cúbico (Figura 4.1(b)), la energía puede escribirse como:

$$E_i^2 = -J_{nn} \sum_{j=1}^5 S_i S_j - K_S S_i^2$$

En este caso la anisotropía de volumen (K_V) no contribuye. A $T = 0$ la energía es:

$$\begin{aligned} &= -J_{nn}(\pm 1) \sum_{j=1}^5 S_j - K_S(\pm 1)^2 \\ &= \mp J_{nn}(\pm 5) - K_S \\ E_i^2 &= -5J_{nn} - K_S \end{aligned} \quad (4.2)$$

3. En el caso de un espín de superficie en un borde del arreglo cúbico (Figura 4.1(c)):

$$E_i^3 = -J_{nn} \sum_{j=1}^4 S_i S_j - K_S S_i^2$$

A muy bajas temperaturas tenemos que:

$$\begin{aligned} &= -J_{nn}(\pm 1) \sum_{j=1}^4 S_j - K_S(\pm 1)^2 \\ &= \mp J_{nn}(\pm 4) - K_S \\ E_i^3 &= -4J_{nn} - K_S \end{aligned} \quad (4.3)$$

4. Por último, para el caso de un espín en una esquina del arreglo cúbico (Figura 4.1(d)):

$$E_i^4 = -J_{nn} \sum_{j=1}^3 S_i S_j - K_S S_i^2$$

En la configuración de estado base, la energía es:

$$\begin{aligned} &= -J_{nn}(\pm 1) \sum_{j=1}^3 S_j - K_S(\pm 1)^2 \\ &= \mp J_{nn}(\pm 3) - K_S \\ E_i^4 &= -3J_{nn} - K_S \end{aligned} \quad (4.4)$$

En general, en un arreglo cúbico (L^3) la cantidad de espines que pertenecen a:

1. El volumen es: $(L - 2)^3$ espines.
2. Las caras de la superficie es: $6(L - 2)^2$ espines.
3. Las aristas del cubo es: $12(L - 2)$ espines.
4. Las esquinas es: 8 espines.

Donde L representa la cantidad de átomos.

Como hemos mencionado anteriormente, en el estado base (a $T = 0$) de la nanopartícula ferromagnética todos los espines tienden a estar paralelos. En particular consideramos todos los espines positivos ($S = 1$), una configuración de espines paralelos negativos ($S = -1$) arroja resultados equivalentes. La energía total será:

$$E = (L - 2)^3 E^1 + 6(L - 2)^2 E^2 + 12(L - 2) E^3 + 8E^4$$

Lo cual podemos reescribir, usando (4.1), (4.2), (4.3) y (4.4), como:

$$E = -6L^2(L - 1)J_{nn} - 2(3L^2 - 6L + 4)K_S - (L - 2)^3 K_V \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) nos permite validar los resultados obtenidos al aplicar el método Monte Carlo para temperaturas cercanas a cero.

4.1.1. Diagrama de Estados Base

Tomamos como celda base un nanocubo de $L = 3$, ya que este es el valor de L más pequeño con el que se obtienen átomos de volumen y de superficie. Podemos determinar todas las configuraciones posibles para un sistema con $L = 3$, sabiendo que éstas están determinadas por el número de estados posibles que presenta cada espín de la red elevado al número de ellos que la conforman. Escogemos arbitrariamente $2J_{nn} = K_S = K_V$ ya que el comportamiento de la curva de distribución no depende de estos valores. En la Figura 4.2 mostramos la distribución de las 3^{27} configuraciones posibles, en función de la energía normalizada con el término de interacción de intercambio. El número de veces que un valor energía se repite está representado por N , esto es, la degeneración. Observamos allí que la configuración de mínima energía está doblemente degenerada y que el máximo de configuraciones se encuentra alrededor del desplazamiento de la energía producido por K_S y K_V . Los términos que contienen a las energías de anisotropía K_S y K_V en el Hamiltoniano son constantes, por tanto, sólo representan un corrimiento en el valor de la energía de las configuraciones.

En la Figura 4.3, mostramos los resultados de la búsqueda mediante cálculos computacionales de la configuración de estado base, variando los parámetros del Hamiltoniano J_{nn} y K_S (K_V es constante). Las configuraciones del estado base del sistema no cambian con variaciones de la anisotropía

de superficie, sin embargo, ante un cambio de signo de la interacción de intercambio entre espines (J_{nn}), la configuración de mínima energía pasa a ser antiferromagnética, como era de esperarse.

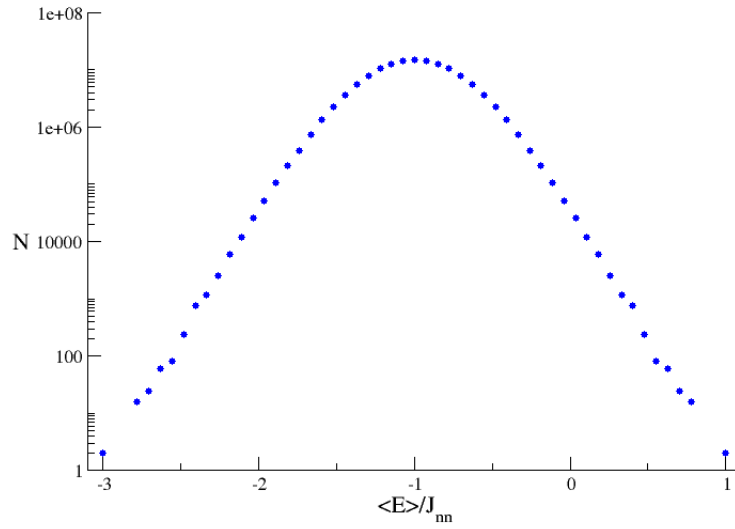


Figura 4.2: Distribución de Energía para un cubo de $L = 3$ con $2J_{nn} = K_S = K_V$. N representa la degeneración de un estado con energía $\langle E \rangle$.

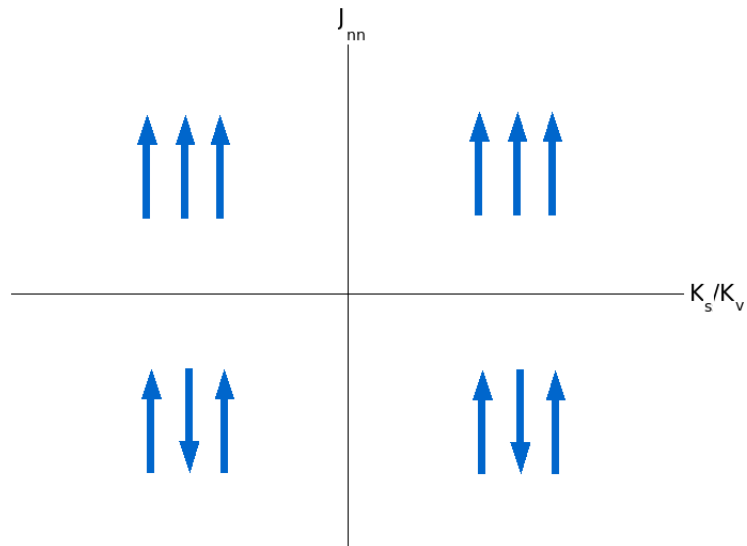


Figura 4.3: Diagrama de Estados Base para variaciones de J_{nn} y K_S/K_V .

Hemos calculado la variación de la energía del estado base (E_0) en función de la relación superficie-volumen (S/V) para diferentes valores del cociente de anisotropías K_S/K_V tomando $|J_{nn}| = |K_V|$, mostramos los resultados en la Figura 4.4. Se obtiene que a medida que aumentamos el tamaño del sistema, y por tanto la relación S/V disminuye, la energía del estado base tiende a un valor constante. Hemos encontrado un límite del tamaño del sistema, a partir del cual el cociente de anisotropías deja de ser importante. En la Figura 4.4, se aprecia que la relación K_S/K_V es importante a escalas nanoscópicas ($\frac{S}{V} > 0,05$). Estudiaremos el sistema en el rango donde el valor de la anisotropía superficial (K_S) es importante.

Las líneas verticales segmentadas indican las tres distintas longitudes que vamos a considerar en nuestro estudio, las cuales representan:

- Un tamaño nanoscópico, L_0 , donde los efectos de anisotropía superficial son importantes, cuya relación $\frac{S}{V} = 7$,
- Un tamaño máximo, L_{max} , donde los efectos de superficie son menos significativos en E_0 , y que estamos considerando se encuentra cercano a dejar el régimen nanoscópico, cuya relación es $\frac{S}{V} \approx 0,4$ y por último
- Un tamaño intermedio en el que los efectos de superficie y volumen podrían ser equivalentes, L_u , donde la relación $\frac{S}{V} \approx 1$

de esta manera esperamos estar considerando los tamaños más relevantes.

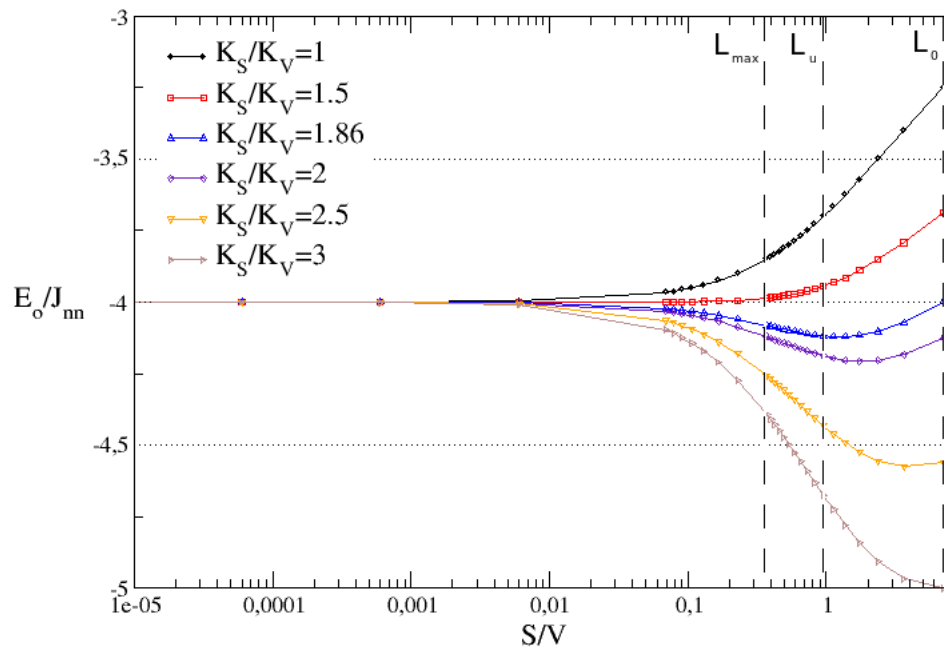


Figura 4.4: Energía del estado base en función de la relación superficie-volumen, para 6 valores diferentes del cociente de anisotropías K_S/K_V con $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2. Efectos debidos a cambios en la Anisotropía de Superficie (K_S)

Para el Hamiltoniano en estudio, vamos a considerar como constante la anisotropía en el volumen, por lo tanto los parámetros a estudiar serán, en primera instancia, las variaciones de la anisotropía de superficie y luego la energía debida a la variación de la interacción de intercambio.

En las siguientes secciones presentamos algunos resultados del análisis numérico realizado a nanopartículas ferromagnéticas de diferentes tamaños. Mostramos resultados para una nanopartícula que contiene 4 espines por arista (L_0), obteniéndose una relación superficie-volumen (S/V) mayor a uno. El nanocubo más grande que hemos estudiado (L_{max}) contiene $s = 20$ espines por lado del cubo, con una relación $S/V < 1$. Así mismo estudiamos una nanopartícula de tamaño intermedio (L_u) con 10 espines por arista, dando como resultado una relación $S/V \approx 1$.

Mostraremos a continuación la influencia de la anisotropía superficial K_S , en las cantidades termodinámicas de energía (E), calor específico (C) y susceptibilidad magnética (χ), así como el parámetro de orden, magnetización (M).

4.2.1. Para $K_S > 0$, con $|J_{nn}| = |K_V|$

En la Figura 4.5 mostramos las curvas de magnetización total (M_T , líneas continuas) en función de la temperatura (T/J_{nn}), para tres tamaños diferentes de nanopartículas magnéticas, así como la magnetización debida a los espines en la superficie (M_S , cuadrados vacíos) y la magnetización de espines contenidas dentro del volumen (M_V , triángulos llenos).

Las Figuras 4.5 (a) y (b) representan las magnetizaciones de la nanopartícula magnética más pequeña estudiada, L_0 , para (a) $K_S/K_V = 1$ y (b) $K_S/K_V = 10$. En ambas figuras se observan fuertes fluctuaciones a partir de temperaturas cercanas a la transición, si observamos detalladamente, notamos que estas fluctuaciones son debidas básicamente a los espines de superficie, los cuales en este caso representan la mayoría, ya que para L_0 ,

la relación $S/V = 7$. En este caso es comprensible que la magnetización total dependa del comportamiento de los espines de superficie. Al aumentar K_S/K_V en un orden de magnitud, observamos que las fluctuaciones térmicas disminuyen y la temperatura de transición aumenta. En ambas gráficas, (a) y (b), M_V se mantiene sin grandes cambios.

Al estudiar nanopartículas cuya relación $S/V = 1$, es decir, una nanopartícula donde el número de espines en volumen y en superficie son aproximadamente iguales ($L_u = 10$ espines por arista), encontramos que para valores de $K_S/K_V = J_{nn}/K_V$ (Figura 4.5 (c)), interacción de intercambio y anisotropía superficial del mismo orden de magnitud, los espines de volumen tienden a permanecer más ordenados que los espines de superficie, ya que M_S comienza a disminuir antes que M_V . Alrededor de la temperatura de transición las fluctuaciones son más pequeñas que para la nanopartícula de L_0 , sin embargo, al aumentar $K_S/K_V = 10J_{nn}/K_V$ (Figura 4.5 (d)) las fluctuaciones térmicas disminuyen y las magnetizaciones M_S y M_V tienen básicamente el mismo comportamiento. Aunque el efecto de la anisotropía superficial no es tan fuerte para las nanopartículas L_u como para las L_0 , observamos que produce algunos cambios como el aumento de la temperatura de transición, la disminución de las fluctuaciones y un margen de ordenamiento térmico mayor en los espines de superficie. Es evidente que la anisotropía superficial juega un papel importante en sistemas nanoscópicos, donde la relación $S/V \geq 1$.

A fin de comparar los resultados para los casos en que $S/V \geq 1$, hemos estudiado una nanopartícula de arista L_{max} (L_{max} contiene 20 espines), cuya relación $S/V \approx 0,4$. Los efectos de anisotropía de superficie en la magnetización, para esta nanopartícula, se pueden observar en las Figuras 4.5 (e) y (f). A pesar de que para esta nanopartícula el efecto de superficie no es tan grande, al aumentar K_S/K_V (Figura 4.5 (f)) se observa un aumento en la temperatura de transición y un suavizamiento en la disminución de las curvas M_T y debido al cambio en el decaimiento de M_V , respecto a las curvas obtenidas para valores inferiores de K_S/K_V (Figura 4.5 (e)).

Los resultados obtenidos en la Figura 4.5 nos muestran los cambios en el comportamiento de las curvas de magnetización para partículas magnéticas donde la relación S/V es importante. Estos resultados nos indican, que hemos logrado reproducir algunas características de nanopartículas magnéticas.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S) 39

En la Figura 4.6 mostramos las curvas de susceptibilidad para los tres tamaños de nanopartículas estudiadas (Figura 4.6 (a) L_0 , (b) L_u y (c) L_{max}), cuando $K_S = J_{nn} = K_V$, condiciones equivalentes a la Figura 4.5 (a), (c) y (e). En las formas de las curvas de la susceptibilidad, se observa claramente el cambio en χ característica de una nanopartícula (Figura 4.6 (a)) ensanchada y recta antes de la temperatura de transición, a la curva de χ de una partícula con características similares a la del bulk (Figura 4.6 (c)) menos ensanchada y suavizada a ambos lados del valor máximo de χ .

El como los cambios de anisotropía de superficie afectan a las curvas de energía del sistema se muestra en la Figura 4.7, (a) y (b) para L_0 , (c) y (d) para L_u y (e) y (f) para L_{max} . Las Figuras de la izquierda son para $K_S = J_{nn} = K_V$ y las de la derecha para $K_S = 10J_{nn} = 10K_V$. Desde luego que el estado de mínima energía disminuye a medida en que K_S aumenta (Figura 4.7 (b), (d) y (f)). En este caso se observa que la saturación de la curva de la energía se obtiene para un rango alto de temperatura, sin embargo, el cambio de pendiente alrededor de las respectivas temperaturas de transición son similares a las obtenidas para $K_S = K_V$ (Figuras 4.7 (d) y (f)), salvo en el caso de la partícula mas pequeña. L_0 , cuyo cambio de pendiente es mas suave, lo cual se debe al efecto de un $K_S > J_{nn}$ en los espines de superficie. Los valores del estado de mínima energía fueron determinados analíticamente con las ecuaciones desarrolladas en la sección 4.1, a fin de validar estos resultados.

Para complementar el estudio de las cantidades termodinámicas más importantes de estas nanopartículas mostramos las curvas de calor específico, que al igual que en la gráfica anterior están organizada de la siguiente forma, las Figuras 4.8 (a) y (b) para nanopartículas de tamaño L_0 , (c) y (d) para L_u y (e) y (f) para L_{max} , donde la primera columna es para valores de $K_S = J_{nn} = K_V$ y la segunda columna es para valores de $K_S = 10K_V$. Como se dijo inicialmente, K_V se mantiene fija durante todo el estudio. Para las Figuras 4.8 (b), (d) y (f) la resolución no fue la adecuada, por lo que la definición de los picos no es la mejor, sin embargo se observan pocos cambios, ya que estas curvas describen los cambios de pendiente de la curva de energía, lo cual nos permite corroborar, los resultados obtenidos con las curvas de susceptibilidad.

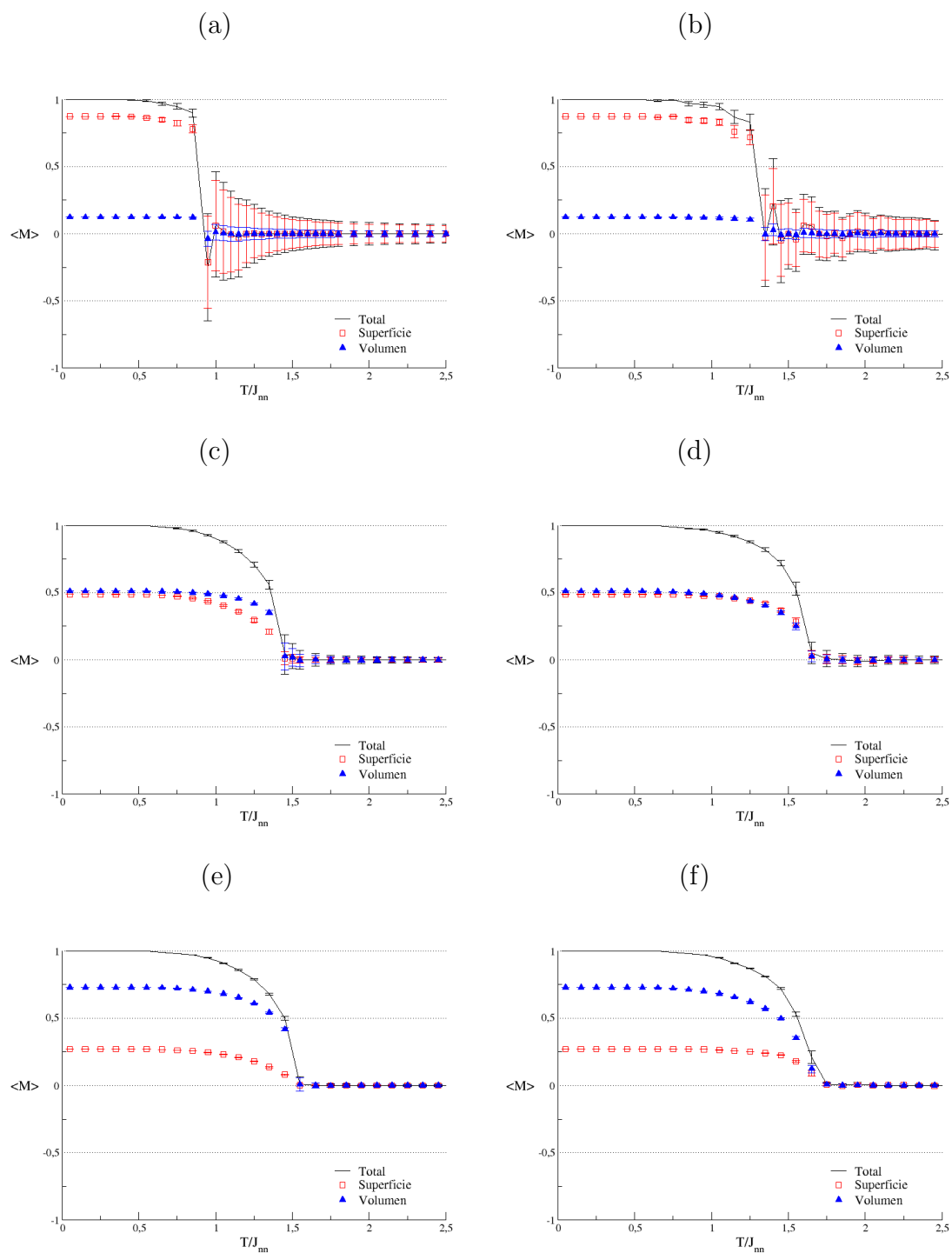
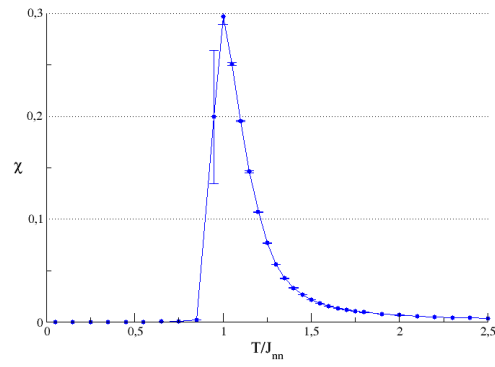


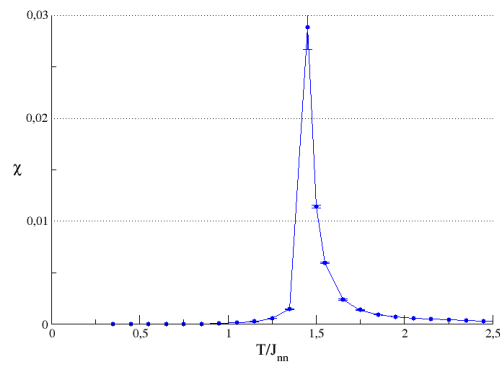
Figura 4.5: Magnetización en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquierda) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S)41

(a)



(b)



(c)

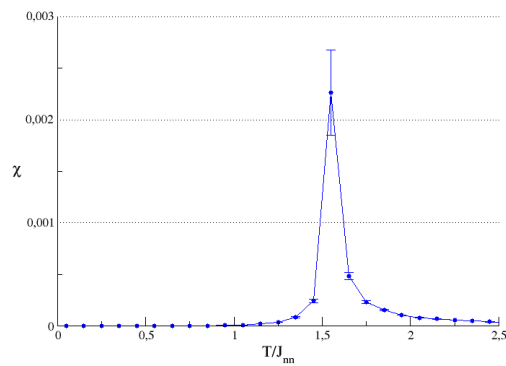


Figura 4.6: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = 1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

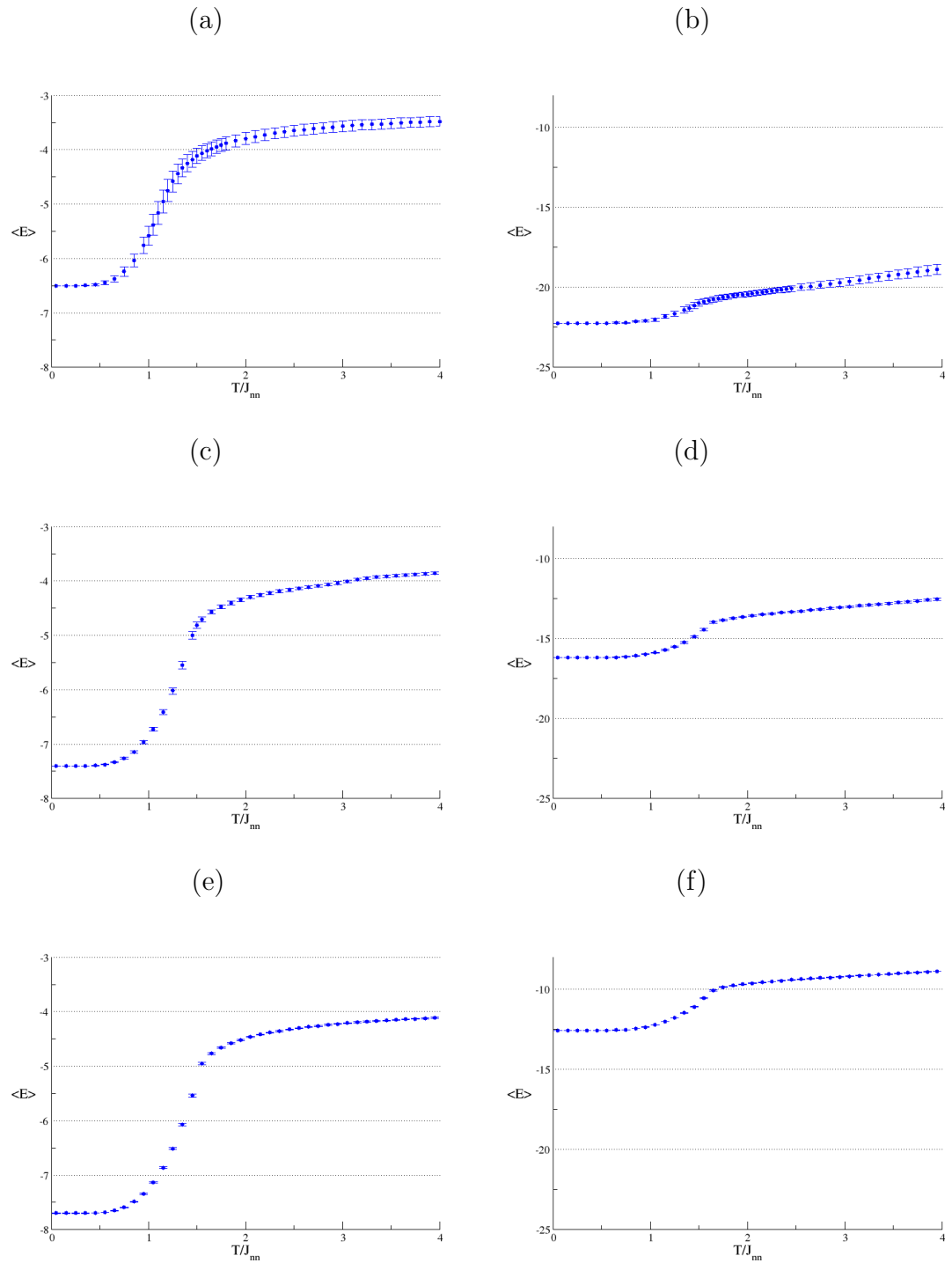


Figura 4.7: Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquierda) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S)43

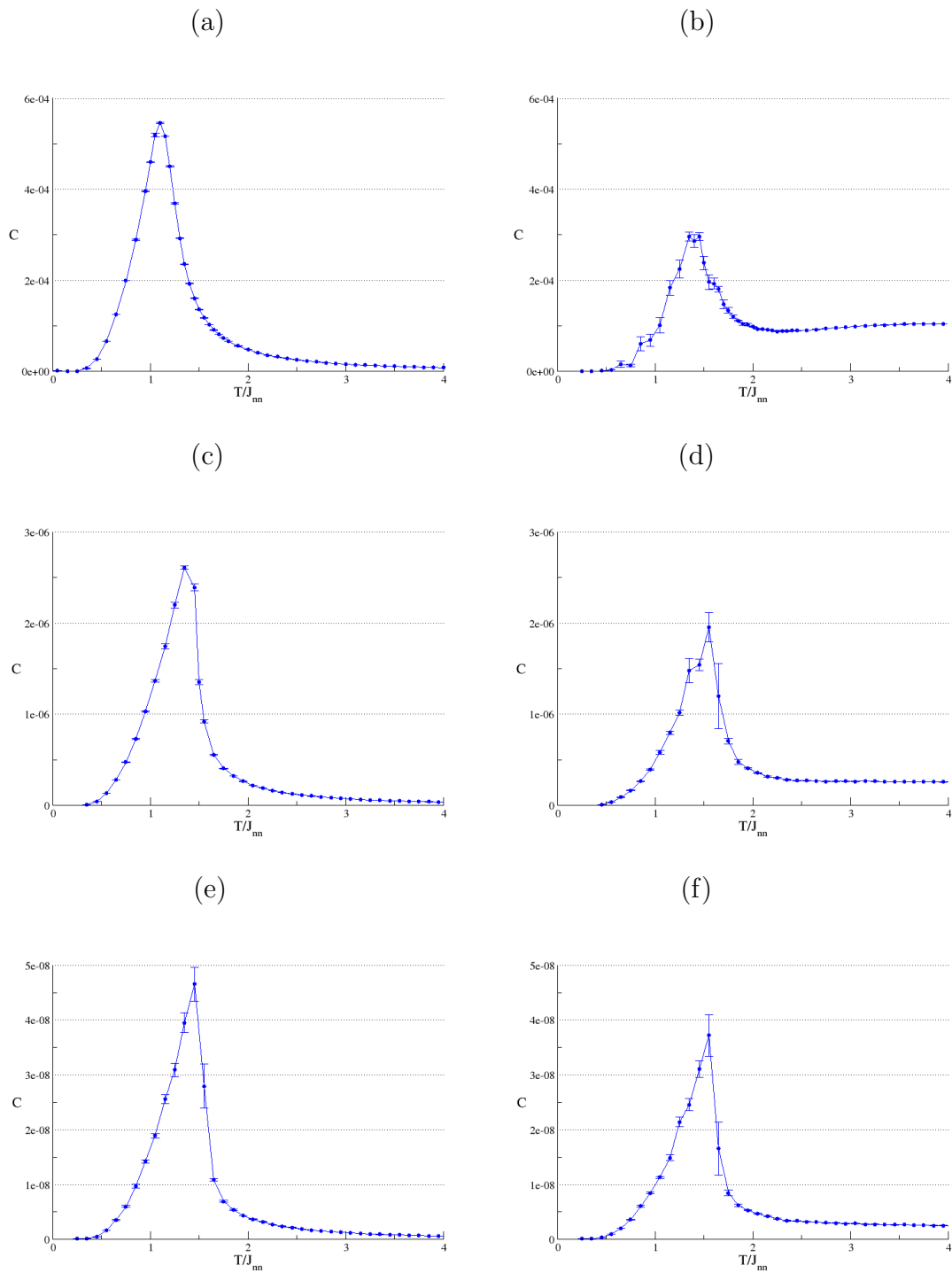


Figura 4.8: Calor específico en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 1$ (izquierda) y $K_S/K_V = 10$ (derecha). Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2.2. Para $K_S < 0$, con $|J_{nn}| = |K_V|$

Un caso particularmente interesante es el de valores de anisotropía negativos, en este caso la interacción de intercambio (J_{nn}) intenta ordenar ferromagnéticamente a los espines, mientras que un valor de $K_S < 0$ le da a los espines de superficie energía que puede ser utilizada para oponerse al orden establecido por J_{nn} . Que $K_S < 0$ implica que aquellos espines que se encuentren orientados en la dirección fácil ($S = \pm 1$) están contribuyendo a aumentar la energía del sistema, por ende estos buscan orientarse perpendiculares a dicha dirección. Estar orientados en forma perpendicular es en nuestro trabajo el equivalente a tener $S = 0$, es decir, la proyección del espín sobre el eje z es cero.

Esto es evidente en las curvas de magnetización presentadas en la Figura 4.9, donde para la nanopartícula más pequeña (L_0 , Figura 4.9 (a)), a diferencia de lo que se obtenía para valores de $K_S > 0$, observamos que M_S (curvas de magnetización de superficie, cuadros vacíos) tiende a cero más rápidamente, alcanzando una temperatura de transición menor a las de los casos estudiados en la sección anterior. En este caso las fluctuaciones térmicas en espines de superficie se mantienen, aún para valores altos de temperatura. Bajo este tipo de anisotropía, el cambio de las curvas de M_S , aún para las nanopartículas más grandes (Figura 4.9 (b) L_u y (c) L_{max}) es fuerte, produciendo cambios en la forma de las curvas de magnetización total para cada caso.

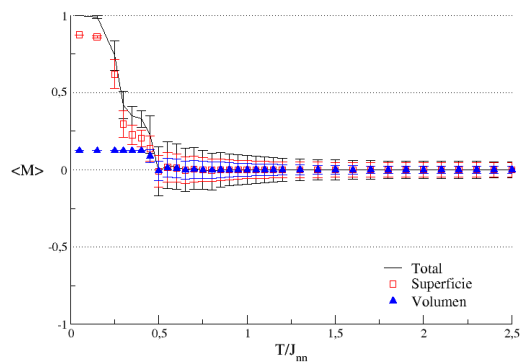
En las curvas de susceptibilidad (Figura 4.10) se observa gran cambio respecto a la forma de la curva para la nanopartícula L_0 , pero las otras dos curvas (Figura 4.10 (b) L_u y (c) L_{max}) guardan la misma forma que en el caso de $K_S > 0$, con ligeras deformaciones cercanas a $T/J_{nn} = 0,5$. Este comportamiento se ha observado en el estudio de nanocubos cuya interacción superficie-volumen es de tipo ferrimagnética [11]. La curva para la nanopartícula más pequeña (Figura 4.10 (a)) presenta un doble pico, consecuencia de dos cambios de pendiente que presenta la curva de magnetización total (Figura 4.9 (a)). Es evidente que sobre la nanopartícula donde el número de espines de superficie supera a los espines del volumen, los efectos de K_S sean mayores, sobre todo en este caso, donde la energía producida por un $K_S < 0$ induce un mayor desorden en los espines de superficie.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S)45

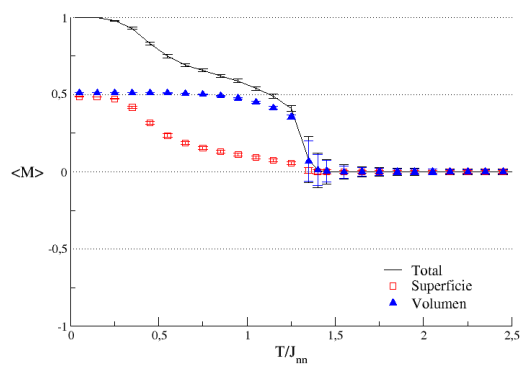
Es importante notar que los resultados que sufren más cambios son los obtenidos para la nanopartícula más pequeña L_0 , como se puede constatar en las curvas de susceptibilidad (Figura 4.10 (a)), energía (Figura 4.11 (a)) y calor específico (Figura 4.12 (a)) para L_0 .

En las curvas de energía para las nanopartículas de tamaño L_u y L_{max} , (Figura 4.11 (c) y (d)) no parece haber muchos cambios, sin embargo, al analizar las curvas de calor específico para cada una de ellas (Figura 4.12 (c) y (d)), podemos notar que una anisotropía superficial negativa, produce un doble cambio de pendiente en las curvas de energía, aún para nanopartículas de mayor tamaño. En el caso de L_0 , las curvas de energía (Figura 4.11 (a)) y calor específico (Figura 4.12 (a)) muestran el cambio producido por las fuertes fluctuaciones de los espines de superficie.

(a)



(b)



(c)

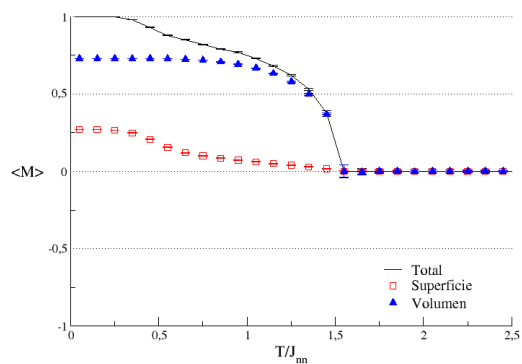
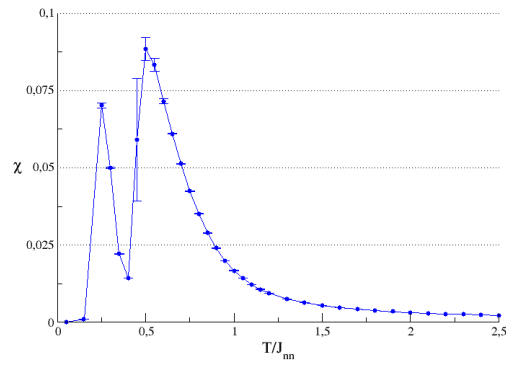


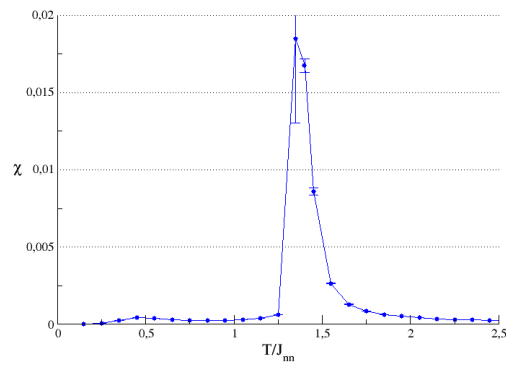
Figura 4.9: Magnetización en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S)47

(a)



(b)



(c)

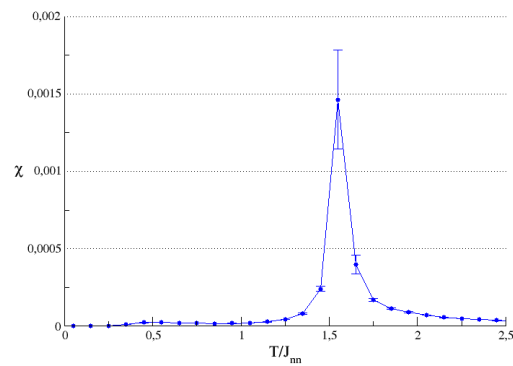
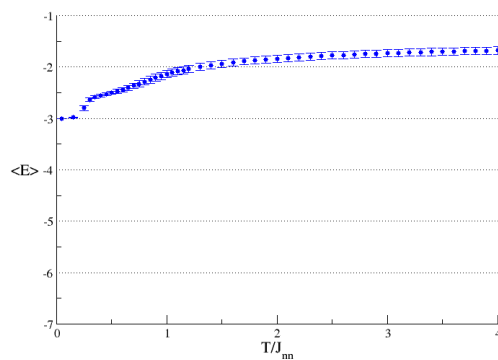
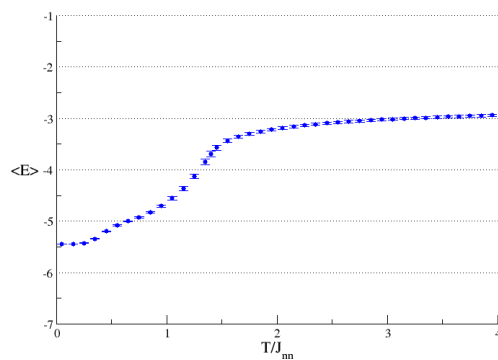


Figura 4.10: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

(a)



(b)



(c)

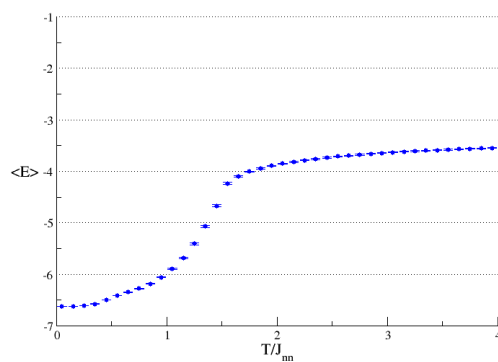
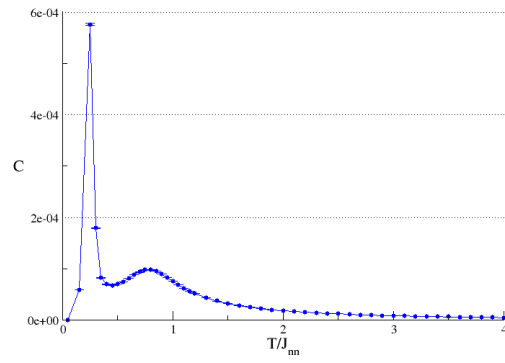


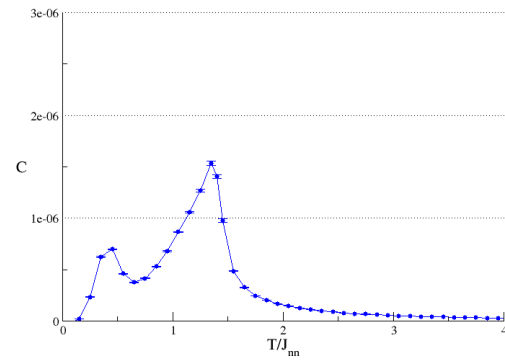
Figura 4.11: Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S)49

(a)



(b)



(c)

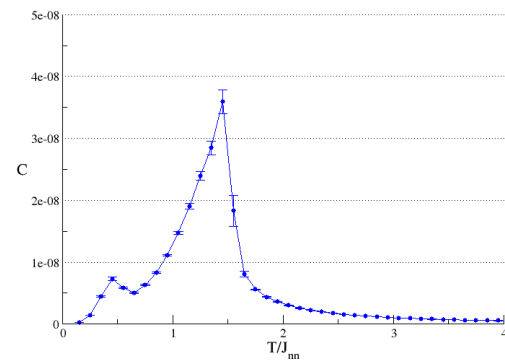


Figura 4.12: Calor específico en función de la temperatura, para L_0 (a), L_u (b) y L_{max} (c), con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$.

4.2.3. Magnetización y Energía a $T/J_{nn} = 1$

En esta sección mostraremos el comportamiento de la magnetización y la energía del sistema a una temperatura dada ($T/J_{nn} = 1$), respecto a cambios de la anisotropía superficial.

Al estudiar la energía a una temperatura menor a la temperatura de transición (T_C), en función de la razón entre anisotropías encontramos que esta disminuye con el aumento de K_S de manera lineal (Figura 4.13). Observamos un cambio de pendiente cercano a $K_S/K_V = -1$, y asumimos que este cambio ocurre dado que para $K_S/K_V > -1$ la energía debida a la interacción de intercambio es mayor en módulo, lo cual produce una atenuación al efecto debido a la anisotropía. Podemos observar que para $K_S = 2J_{nn}$, el valor de la energía se hace independiente del tamaño del sistema.

En la Figura 4.14 se presentan las curvas de magnetización en función de la relación entre anisotropías (K_S/K_V) para L_{max} (triángulos rellenos), L_U (cuadros rellenos) y L_0 (círculos rellenos). Observamos que a medida que crece la relación K_S/K_V , podemos dividir el comportamiento en tres regiones:

1. Donde $K_S/K_V < -1$, los espines de la nanopartícula con L_0 se encuentran de tal modo que se anula magnetización total.
2. Para $K_S/K_V > 1$ el estado en los tres tamaños de las nanopartículas estudiadas es del tipo ferromagnético.
3. Para valores entre $-1 \geq K_S/K_V \geq 1$, se observa una transición entre un estado de menos orden a uno ferromagnético. Las grandes fluctuaciones observadas para la nanopartícula de tamaño L_0 se debe a que estos valores son siempre cercanos, por la derecha o izquierda, a la temperatura de transición.

El descenso que sufren las magnetizaciones es debido a los espines de la superficie. En la Figura 4.15, se ha colocado la magnitud de la magnetización de superficie en función de la relación entre anisotropías para cada uno de los tamaños. Todas caen a cero cuando $K_S/K_V < 0$ ya que orientarse en la dirección z implica aumentar la energía del sistema.

4.2. EFECTOS DEBIDOS A CAMBIOS EN LA ANISOTROPÍA DE SUPERFICIE (K_S) 51

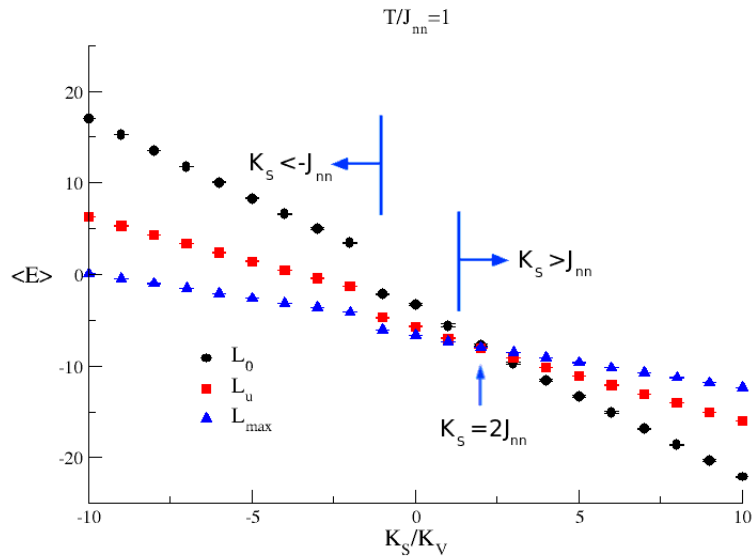


Figura 4.13: Energía en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$

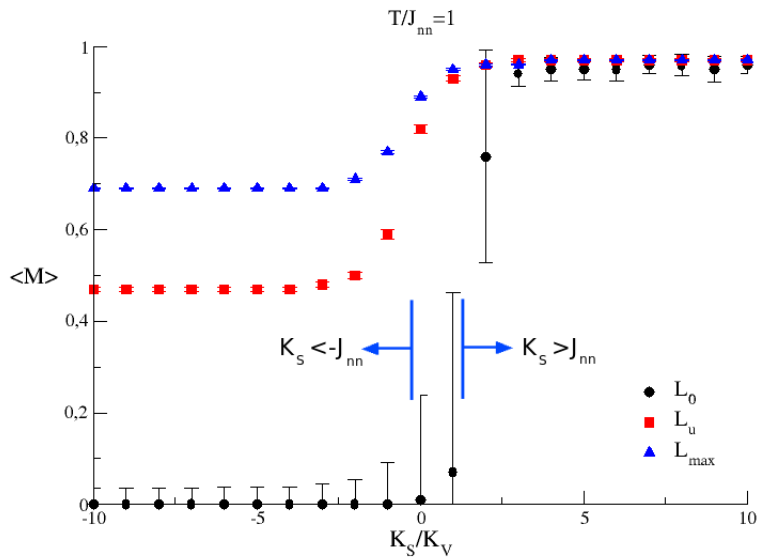


Figura 4.14: Magnitud de la magnetización en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$

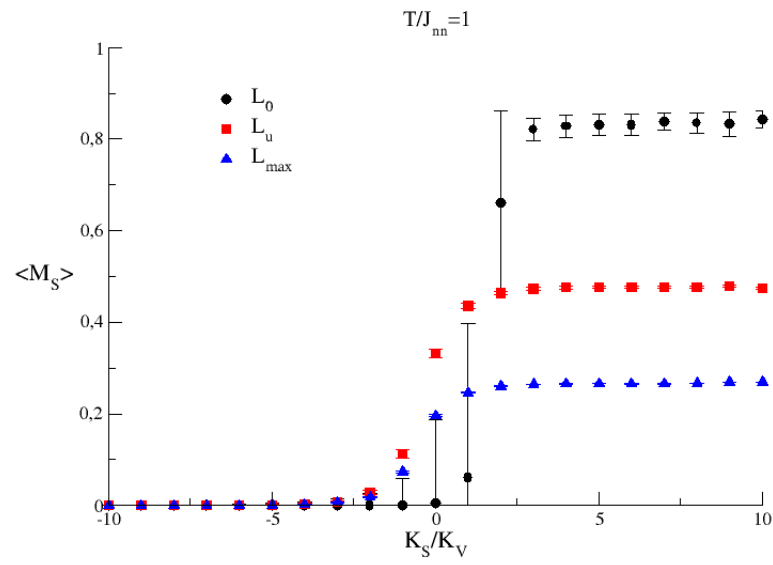


Figura 4.15: Magnitud de la magnetización de superficie en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen. Para $T/J_{nn} = 1$

4.2.4. Conclusiones

- Con el modelo de Ising en tres dimensiones, hemos observado cambios importantes debido a la variación de la anisotropía superficial (K_S), para $K_S > 0$, tanto en las curvas de magnetización, como en las de susceptibilidad magnética. Así mismo hemos podido evidenciar que a medida que la relación S/V se hace más pequeña, los efectos de anisotropía disminuyen considerablemente, salvo con respecto al aumento de la temperatura de transición, ya que K_S afecta directamente a la energía.
- Hemos encontrado curvas de susceptibilidad magnética (χ) características para sistemas nanoscópicos en el caso de las nanopartículas de menor tamaño estudiadas (L_0), al trabajar en el rango de $K_S > 0$.
- Sobre la nanopartícula donde el número de espines de superficie supera a los espines del volumen ($S/V > 1$), los efectos de K_S son mayores cuando $K_S < 0$. La energía producida por K_S induce un mayor desorden en los espines de superficie, en este caso, las fluctuaciones de los espines de superficie aumentan significativamente, ya que la interacción de intercambio no es suficientemente fuerte como para controlar este efecto. Esto está relacionado con el hecho de que los espines de superficie tienen un número de coordinación menor a los que pertenecen al volumen de la nanopartícula.
- En las curvas de magnetización a T fijo encontramos tres tipos de ordenamiento magnético distinto. Para la región de $K_S > J_{nn}$ el sistema se ordena ferromagnéticamente, independientemente del tamaño de la nanopartícula. Para el caso de L_0 donde los efectos de superficie son más importantes, el sistema se comporta pierde el orden ferromagnético para $K_S < -J_{nn}$, mientras que en las nanopartículas de mayor tamaño observamos una disminución en la magnetización (M) proporcional a la magnetización de espines de superficie (M_S). Para valores de $-J_{nn} \leq K_S \leq J_{nn}$ encontramos la transición desde un desorden hacia un orden ferromagnético, en todas las nanopartículas estudiadas.
- Cuando $K_S < 0$ los espines de superficie se orientan perpendiculares a la dirección fácil de magnetización buscando disminuir la energía del sistema.

4.3. Comportamiento de la temperatura crítica

4.3.1. Temperatura Crítica

Discutimos en esta sección el comportamiento de la temperatura crítica para los tres tamaños de nanopartículas $T_C(L_0)$, $T_C(L_u)$ y $T_C(L_{max})$ en función de la relación S/V y la energía debido a la anisotropía superficial.

En la Figura 4.16 observamos que la temperatura crítica disminuye de forma no lineal tal como otros autores han reportado [15]. A medida que el sistema crece y se hacen menos importantes los efectos de tamaño, encontramos que la temperatura crítica del sistema converge a un mismo valor que caracteriza al sistema macroscópico.

Al analizar los cambios de T_C/J_{nn} respecto a variaciones de K_S/K_V (Figura 4.17) observamos que para $K_S > 10J_{nn}$ las temperaturas críticas tienden a ser las mismas, sin importar el tamaño de la partícula, es decir, que el aporte de la energía debido a la anisotropía “compensa” el efecto de tamaño para T_C/J_{nn} . Para valores de $K_S \leq -J_{nn}$ la T_C no varía significativamente, esto es, que para los tres tamaños de partículas el comportamiento de T_C es lineal. Se observa que en este rango $T_C(L_0) < T_C(L_u) < T_C(L_{max})$ y al aumentar K_S ($K_S \geq -J_{nn}$) la $T_C(L_0)$ comienza a aumentar rápidamente frente a $T_C(L_u)$ y $T_C(L_{max})$ de forma no lineal. Es en esta región donde el efecto de la anisotropía sobre la nanopartícula más pequeña se hace más importante.

La orientación perpendicular al eje z ($S = 0$) de los espines de superficie impide que estos modifiquen la temperatura crítica del sistema. Según nuestro modelo $K_V = constante$, por lo que los espines del volumen definen siempre la misma temperatura crítica en ausencia de la contribución superficial.

4.3.2. Conclusiones

- Observamos que la temperatura crítica (T_C) para las tres nanopartículas estudiadas tiene básicamente dos comportamientos diferentes para

variaciones de K_S . Para $K_S < -J_{nn}$ los valores de T_C son lineales respecto a cambios de K_S , mientras que para el rango de $K_S > -J_{nn}$ se observa que los valores de T_C aumentan de forma no lineal, principalmente en la nanopartícula más pequeña la cual, al poseer más espines de superficie, es mas sensible ante cambios de anisotropía superficial.

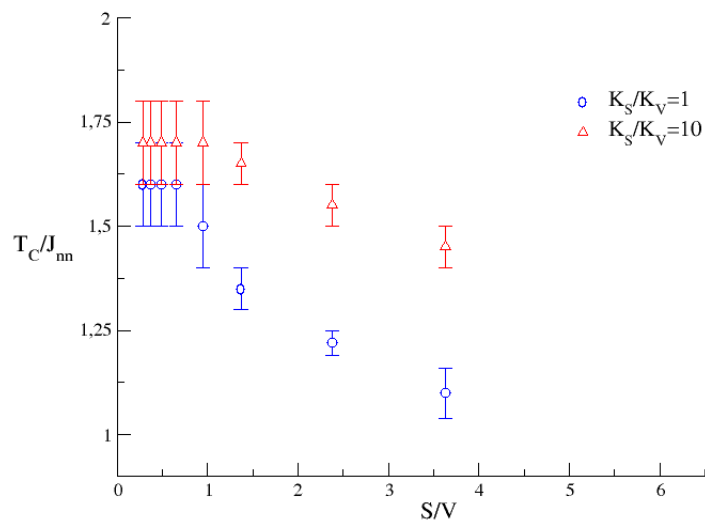


Figura 4.16: Temperatura crítica en función de la relación superficie-volumen.

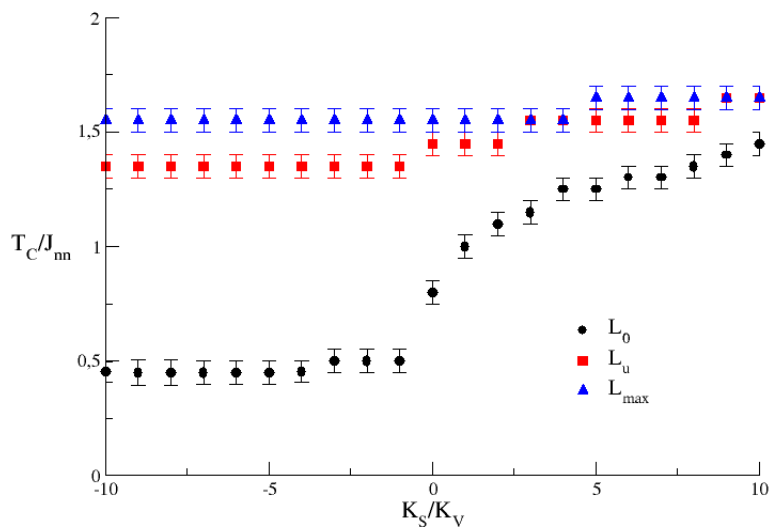


Figura 4.17: Temperatura crítica en función de la relación entre anisotropías de superficie y volumen.

4.4. Efectos por cambios en la Interacción de Intercambio (J_{nn})

Otro de los parámetros importantes del Hamiltoniano planteado es la interacción de intercambio (J_{nn}), que en las secciones anteriores lo consideramos equivalente a K_V ($J_{nn} = K_V$). En esta sección mostramos los cambios obtenidos al aumentar J_{nn} en un orden de magnitud ($J_{nn} = 10K_V$).

4.4.1. Comportamiento de las cantidades termodinámicas

En la Figura 4.18 colocamos los resultados de las curvas de magnetización para $K_S/K_V = -1$ (cuadros vacíos), $K_S/K_V = 1$ (círculos), $K_S/K_V = 10$ (triángulos) donde las curvas de la columna de la izquierda corresponden a valores de $|J_{nn}| = |K_V|$ y la de la derecha a valores de $|J_{nn}| = 10|K_V|$. En las curvas de magnetización para la partícula más pequeña L_0 y con $J_{nn} = 10K_V$ (Figura 4.18 (b)), se observa que $K_S = \pm 1$ no es un valor suficientemente grande para modificar la temperatura crítica, pero cuando K_S es comparable a J_{nn} , si se observa un pequeño desplazamiento de la temperatura de transición a diferencia de los casos en que $J_{nn} = K_V$. Sin embargo las fluctuaciones en la magnetización de superficie se ven reflejadas para todos los tamaños de nanopartículas en la magnetización total, independientemente de que $K_S = \pm \frac{J_{nn}}{10}$. Con el aumento del tamaño de la partícula T_C se mantiene prácticamente constante y las fluctuaciones térmicas se atenúan significativamente.

En la Figura 4.19 y 4.20 las descripciones de las gráficas son similares a las que hicimos con la Figura 4.18. En este conjunto de gráficas queremos mostrar como el aumento de J_{nn} (columna de la derecha en las Figuras 4.19 y 4.20) produce un suavizamiento de las curvas, con lo cual, desaparecen los dobles picos que se observaban en las curvas de susceptibilidad presentadas en las secciones 4.2 y 4.2.2.

4.4.2. Conclusiones

- Hemos encontrado que los cambios del sistema, debido a variaciones de la anisotropía superficial son importantes en los casos que la relación superficie-volumen es mayor a uno ($S/V > 1$), independientemente del valor de la interacción de intercambio.

4.4. EFECTOS POR CAMBIOS EN LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO (J_{NN}) 59

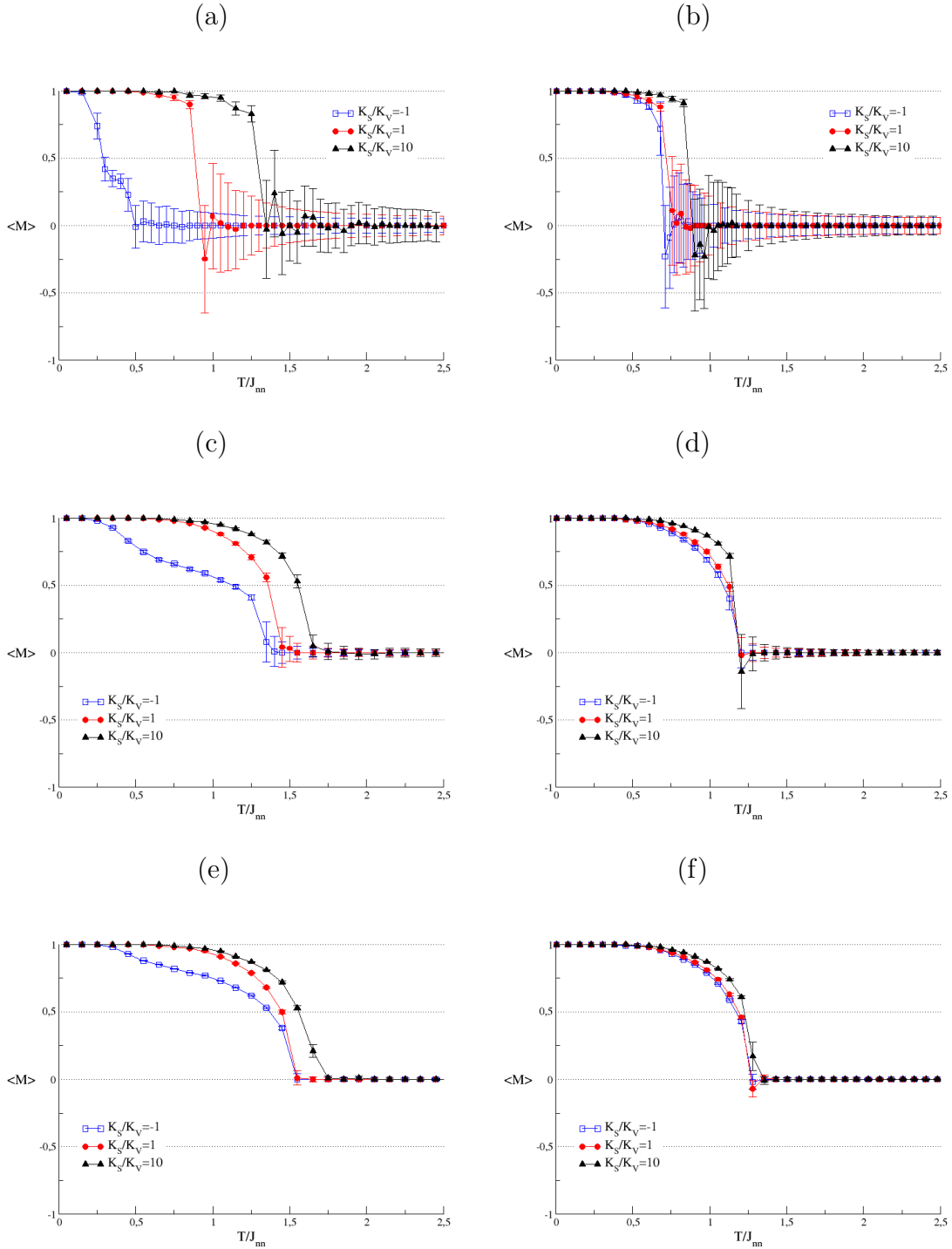


Figura 4.18: Magnetización en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha).

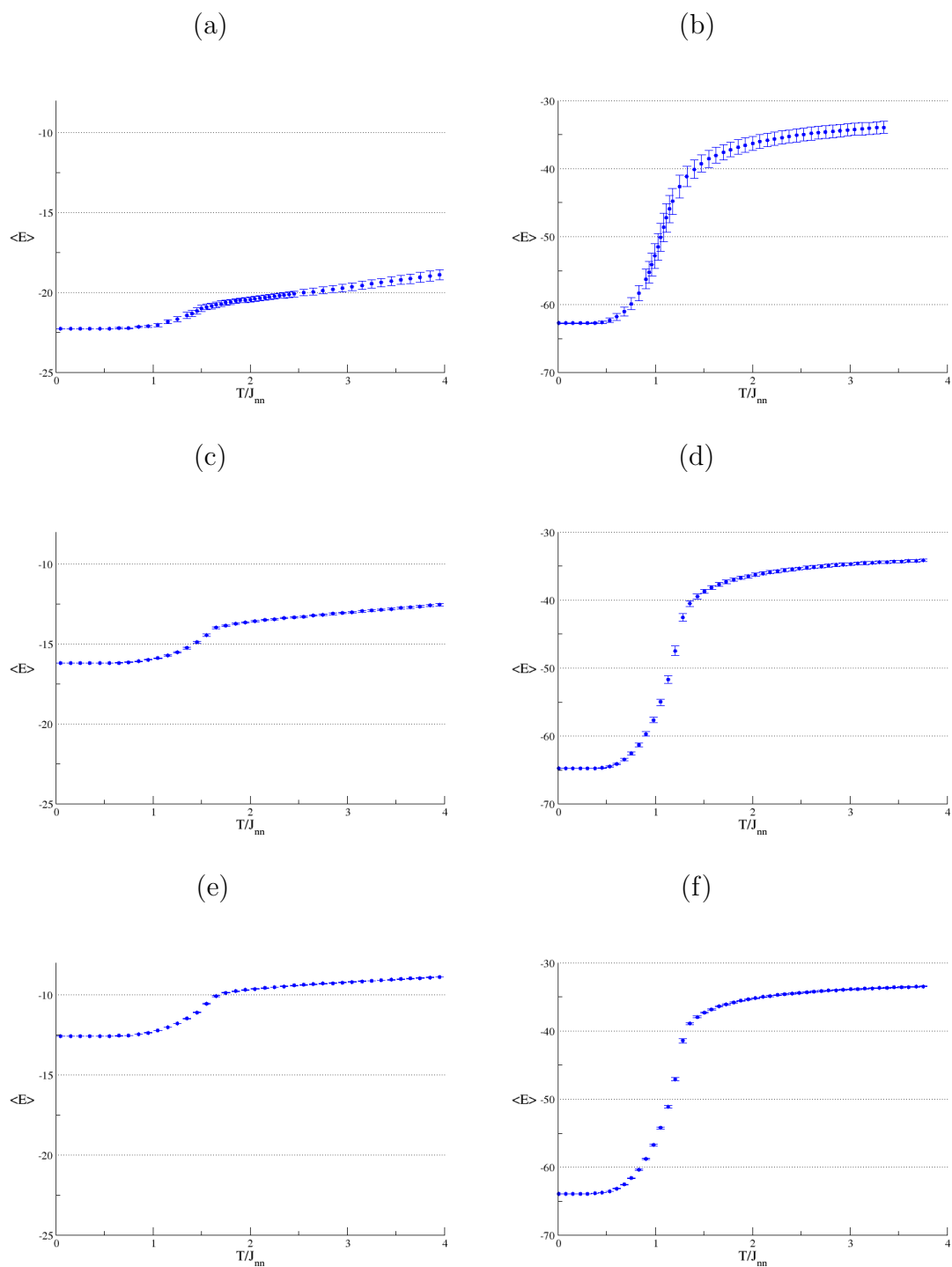


Figura 4.19: Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = 10$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha).

4.4. EFECTOS POR CAMBIOS EN LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO (J_{NN}) 61

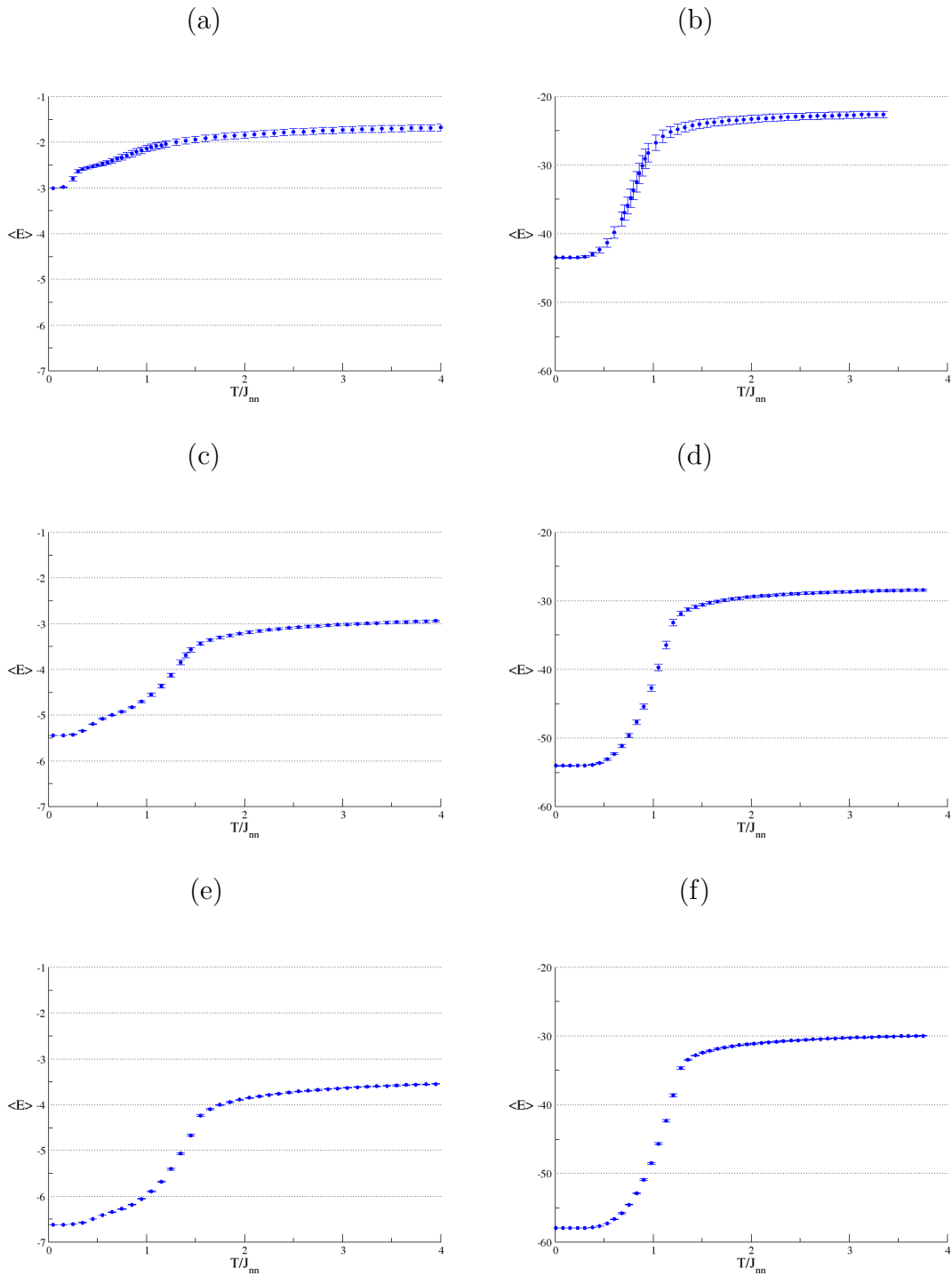


Figura 4.20: Energía por sitio en función de la temperatura, para L_0 [(a) y (b)], L_u [(c) y (d)] y L_{max} [(e) y (f)], con $K_S/K_V = -1$. Usando $|J_{nn}| = |K_V|$ (izquierda) y $|J_{nn}| = 10|K_V|$ (derecha).

Capítulo 5

Conclusiones

Hemos realizado un estudio numérico aplicando la técnica de Monte Carlo, de los efectos de la anisotropía superficial en las cantidades termodinámicas para nanopartículas ferromagnéticas cúbicas. El modelo utilizado fue el de Ising con condiciones de borde libre en una red cúbica simple. Se consideró la interacción de intercambio a primeros vecinos (J_{nn}), la anisotropía volumétrica, K_V , así como la anisotropía de superficie (K_S). Estudiamos tres tamaños diferentes de nanopartículas, donde la relación entre la cantidad de espines en la superficie y el volumen es mayor ($S/V = 7$, L_0), igual ($S/V \approx 1$, L_u) y menor ($S/V \approx 0,4$, L_{max}) a uno. Los resultados de la simulación indican que:

- Con el modelo de Ising en tres dimensiones, hemos observado cambios importantes debido a la variación de la anisotropía superficial (K_S), para $K_S > 0$, tanto en las curvas de magnetización, como en las de susceptibilidad magnética. Así mismo hemos podido evidenciar que a medida que la relación S/V se hace más pequeña, los efectos de anisotropía disminuyen considerablemente, salvo con respecto al aumento de la temperatura de transición, ya que K_S afecta directamente a la energía.
- Hemos encontrado curvas de susceptibilidad magnética (χ) características para sistemas nanoscópicos en el caso de las nanopartículas de menor tamaño estudiadas (L_0), al trabajar en el rango de $K_S > 0$.
- Sobre la nanopartícula donde el número de espines de superficie supera a los espines del volumen ($S/V > 1$), los efectos de K_S son mayores

cuando $K_S < 0$. La energía producida por K_S induce un mayor desorden en los espines de superficie, en este caso, las fluctuaciones de los espines de superficie aumentan significativamente, ya que la interacción de intercambio no es suficientemente fuerte como para controlar este efecto. Esto está relacionado con el hecho de que los espines de superficie tienen un número de coordinación menor a los que pertenecen al volumen de la nanopartícula.

- En las curvas de magnetización a T fijo encontramos tres tipos de ordenamiento magnético distinto. Para la región de $K_S > J_{nn}$ el sistema se ordena ferromagnéticamente, independientemente del tamaño de la nanopartícula. Para $K_S < -J_{nn}$, la magnetización total (M) disminuye en una cantidad proporcional a la magnetización de espines de superficie (M_S), ya que esta última cae a cero buscando la menor energía posible. Para valores de $-J_{nn} \leq K_S \leq J_{nn}$ encontramos la transición desde un desorden hacia un orden ferromagnético, en todas las nanopartículas estudiadas.
- Hemos encontrado que los cambios del sistema, debido a variaciones de la anisotropía superficial son importantes en los casos que la relación superficie-volumen es mayor a uno ($S/V > 1$), independientemente del valor de la interacción de intercambio.
- Observamos que la temperatura crítica (T_C) para las tres nanopartículas estudiadas tiene básicamente dos comportamientos diferentes para variaciones de K_S . Para $K_S < -J_{nn}$, los valores de T_C son lineales respecto a cambios de K_S debido a la ausencia de una contribución de los espines de superficie orientados perpendiculares a la dirección fácil. Para el rango de $K_S > -J_{nn}$ se observa que los valores de T_C aumentan de forma no lineal.

Bibliografía

- [1] Shouheng Sun (2006): *Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles* Advanced Materials **18**, 393-403.
- [2] Yoshizawa, Y., Oguma, S., & Yamauchi, K., (1988): *New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*, Journal of Applied Physics **64**, 6044.
- [3] Takano K., Kodama R. H., Berkowitz A. E., Cao W. & Thomas, G. (1998): *Role of interfacial uncompensated antiferromagnetic spins in unidirectional anisotropy in Ni₈₁Fe₁₉/CoO bilayers*, Journal Applied Physics **83**, 6888-92.
- [4] Berkowitz A. E., Kodama R. H., Makhlof S. A., Parker F. T., Spada F. E., McNiff E. J. Jr. & Foner S. (1999): *Anomalous properties of magnetic nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196**, 591-94.
- [5] Berkowitz A. E., Kodama R. H. & Makhlof S. A. (1997): *Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles*, Physical Review Letters **79**, 1393-96.
- [6] Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L. & Moser A. (2000): *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices* Science **287**, 1989-92.
- [7] Weller D. & Moser A. (1999): *Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording* IEEE Transactions on Magnetics **35**, 4423-37.
- [8] Zeng H., Li J., Wang Z. L., Liu J. P. & Sun S. (2002): *Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly* Nature **420**, 395-8.

- [9] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K. & Dobson J. (2003): *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine* Journal of Physics D: Applied Physics **36**, 167-81.
- [10] Tucker J. W. (2000): *Monte Carlo study of thin spin-1 Ising films with surface exchange enhancement* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **210**, 383-89.
- [11] Zaim A., Kerouad M. & El Amraoui Y. (2009): *Magnetic properties of a ferrimagnetic core/shell nanocube Ising model: A Monte Carlo simulation study* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 1077-83.
- [12] Iglesias O., Valencia A. & Labarta A. (2002): *Monte Carlo simulation of the magnetic ordering in thin films with perpendicular anisotropy* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196**, 819-20.
- [13] Crisan O., Angelakeris M., Flevaris N.K., Sobal N. & Giersig M. (2003): *Anisotropies in ferromagnetic nanoparticles: simulation and experimental approach* Sensors and Actuators A **106**, 130-33.
- [14] Mazo-Zuluaga J., Restrepo J. & Mejía-López J. (2007): *Surface anisotropy of a Fe_3O_4 nanoparticle: A simulation approach* Physica B **398**, 187-90.
- [15] Labaye Y., Crisan O., Berger L., Greneche J. M. & Coey J. M. D. (2002): *Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles* Journal of Applied Physics **91**, 8715-17.
- [16] Labaye Y., Greneche J. M. & Restrepo J. M. D. (2006): *Surface anisotropy in maghemite nanoparticles* Physics **384**, 221-23.
- [17] Restrepo T., Labaye Y., Berger L. & Grenéche J. M. (2004): *Effects of surface anisotropy and vacancies in ferromagnetic nanoparticles* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276**, 681-682
- [18] Liqin J., Jianmin Z., Zhigao C., Qian F. & Zhigao H. (2010): *Monte Carlo study of magnetic properties for the mixed spin-3/2 and spin-1 ferrimagnetic nanoparticles* Physica B **405**, 420-24.
- [19] Iglesias O. & Labarta A. (2004): *Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles* Physica B **343**, 286-92.

- [20] <http://es.wikipedia.org/>.
- [21] Poole Jr. Charles P. & Owens, Frank J. (2007): *Introducción a la Nanotecnología*, Ed. Reverté. Capítulo 4.
- [22] Hernando Antonio & Rojo Juan : *Física de los Materiales Magnéticos*, Ed. Síntesis. Capítulo 5.
- [23] Figueroa Douglas (2007): *Electromagnetismo*, Serie "Física para Ciencias e Ingeniería" - Volumen 6. Capítulo 1 y Capítulo 5.
- [24] Resnick, Robert. Halliday, David. Krane, Kenneth: *Física*, Ed. Patria. Volumen 2. Capítulo 35.
- [25] Villarroel, Javier (2005): *Propiedades Magnéticas de Compuestos Ternarios con Interacciones Ferro-Ferrimagnéticas*, Universidad Simón Bolívar, Trabajo de Grado.
- [26] Binder, K. & Heermann, D. W. (1988): *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Ed. Soringer-Verlag, Springer Series in Solid-State Sciences 80, Capítulo 2.
- [27] Garrod, Claude (1995): *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Oxford University Press.