

ESTUDIO DE LA RELAJACIÓN Y COMPORTAMIENTO CRÍTICO EN PELÍCULAS DELGADAS DE MAGNETITA

J. Mazo-Zuluaga¹ y J. Restrepo¹

¹ Grupo de Estado Sólido y Grupo de Física y Astrofísica Computacional, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín-COL.

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 20 de Jun. 2006; Publicado 20 de Nov. 2006)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian las propiedades magnéticas de películas delgadas de magnetita con base en un modelo Monte Carlo-Ising con dinámica de Metropolis. Se simulan películas de magnetita de base cuadrada $L \times L$ y espesor d (medidos en celdas unidad), aplicando condiciones de frontera periódicas en dirección transversal y condiciones de frontera libres en la dirección d perpendicular al plano base. En el modelo consideramos la estructura espinela inversa 3D como el esquema de interacciones entre sitios tetraédricos y octaédricos de manera realista. Se estudia el proceso de relajación partiendo de dos configuraciones diferentes para varias temperaturas, se calculan las funciones de relajación no lineal para la magnetización y la energía y los tiempos de relajación integral en cada caso. Adicionalmente, se estima el exponente crítico de la magnetización (β) y se hace una comparación con el obtenido para la magnetita en *bulk*.

Palabras Claves: películas delgadas, Monte Carlo, Modelo de Ising, dinámica de Metropolis, simulación.

ABSTRACT

In the present work, the study of the magnetic properties of magnetite thin films by means of the Monte Carlo-Ising model is addressed. We simulate $L \times L \times d$ magnetite thin films (being d the film thickness and L the transversal linear dimension of the film, both measured in unit cells) with periodic boundary conditions along transversal directions and free boundary conditions along d -direction, perpendicular to the base plane. In our model, both the three-dimensional inverse spinel structure and the interactions scheme involving tetrahedral and octahedral sites have been considered in a realistic way. We study the relaxation process from two different initial configurations and several temperature values. Non-linear relaxation functions of magnetization and energy, and the corresponding integral relaxation times are computed. Additionally, we estimate the critical exponent for magnetization (β) which is compared to that obtained for bulk magnetite.

Keywords: Thin films, Monte Carlo, Ising Model, Metropolis dynamics, simulation.

1. Introducción

Paralelamente al desarrollo de técnicas de crecimiento de materiales en forma de películas ha aumentado el interés en su comportamiento magnético desde el punto de vista teórico, experimental y tecnológico. Muchos trabajos versan sobre propiedades de películas tipo Ising [1] y más recientemente se ha enfocado la atención sobre películas de óxidos de hierro como la magnetita γ - Fe_3O_4 [2]. Sin embargo, en lo que conocemos, aún no se han reportado trabajos sobre simulación de películas delgadas de magnetita. Este óxido de hierro Fe_3O_4 presenta propiedades interesantes dada su compleja estructura con 56 iones por celda unidad: 8 iones Fe^{3+} en sitios tetraédricos (sitios A), 8 iones Fe^{3+} junto con otros 8 iones Fe^{2+} distribuidos en posiciones oc-

taédricas (sitios B) y 32 oxígenos [3]. Nuestra motivación es considerar un enfoque Monte Carlo para elucidar el comportamiento de las propiedades magnéticas, en particular, alrededor de la temperatura crítica de este complejo óxido en forma de película delgada.

2. Modelo teórico y aspectos simulacionales

En nuestro modelo se simula una muestra estequiométrica de magnetita en forma de película de base cuadrada de $L \times L$ celdas unidad y d celdas unidad de espesor con dos superficies libres. Se implementa la estructura espinela inversa 3D en forma realista considerando el número de coordinación real de los iones de hierro y su esquema de interacciones. Los iones Fe^{3+}_A , Fe^{3+}_B , y Fe^{2+}_B se representan por espines tipo Ising conforme a la alta anisotropía magnetocristalina a lo largo de la dirección [111]. Los oxígenos se consideran no magnéticos y favorecen las interacciones de superintercambio. El Hamiltoniano para el sistema se escribe como:

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

Esta suma corre sobre primeros vecinos magnéticos y corresponde al canje entre iones, mediado por una integral de superintercambio J_{ij} . Los espines σ_i toman valores de ± 1 y los ε_i representan la magnitud de los momentos magnéticos de cada tipo de ión, i.e. $5/2$ para Fe^{3+} y 2 para Fe^{2+} de acuerdo a sus configuración electrónica. Los pares $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_A$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_A\text{-Fe}^{2+}_B$ se consideran interacciones antiferromagnéticas, mientras los acoples del tipo $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{3+}_B$, $\text{Fe}^{3+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$, $\text{Fe}^{2+}_B\text{-Fe}^{2+}_B$ se dan a través de interacción ferromagnética. Los valores de las integrales de superintercambio se ajustaron para reproducir la temperatura de Curie T_C de la magnetita pura y ya han sido reportados previamente [4]. En la simulación se empleó un algoritmo de Metropolis de inversión simple de espin [5]. Los tamaños de sistema estudiados fueron $L=17$ y 25 con $d=1,2,3,4,5$, para un número total de momentos magnéticos $N=24 \times L^2 \times d$. Para estudiar el proceso de relajación se calculó la función de relajación no-lineal, dada por [5]:

$$\phi = \frac{\langle A(t) \rangle - \langle A(\infty) \rangle}{\langle A(0) \rangle - \langle A(\infty) \rangle}, \quad (2)$$

donde los promedios $\langle A(t) \rangle$ deben calcularse sobre un número muy grande de corridas estadísticamente independientes. Aquí calculamos la función de relajación para la magnetización, el cuadrado de la magnetización y la energía, tomando dos configuraciones iniciales diferentes (saturación y aleatoria) y varios valores de temperatura finales $T=130, 460$ y 860 K. De aquí se

calcula el tiempo de relajación integral $\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt$ [5]; y con este se establecen los puntos de

corte para realizar los promedios en equilibrio sobre el ensamble canónico. Para estudiar la evolución de la magnetización con la temperatura se tomó como punto inicial una configuración aleatoria de espines ($H=0, T \rightarrow \infty$), correspondiente a un estado desordenado. Se calculó la magnetización por sitio magnético $m = \sum \varepsilon_i \sigma_i / \sum \varepsilon_i$ del sistema total (película), las contribuciones separadas de las subredes A y B , y la contribución individual de la superficie. Ésta última definida como las dos primeras y dos últimas monocapas del sistema en la dirección d perpendicular al plano base. Estos corresponden a los planos libres más externos de la película, donde se da el rompimiento de simetría por el cambio en el número de coordinación de los iones allí presentes.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra el comportamiento de las funciones de relajación para m , m^2 y E , donde se verifica que $\phi(t = 0) = 1$ y $\phi(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. De aquí, la función relajación para el parámetro de orden exhibe un tiempo de relajación mayor al obtenido para m^2 y E . Con base en esto se calculó τ para tamaños de sistema $L=17$ con espesores $d=1,3$ y 6 celdas unidad; con valores encontrados entre $\tau=28$ y $\tau=651$ pasos de Monte Carlo por espín (mcss). Con esto se definió el punto de corte en 7000 mcss para el cálculo de los promedios en el equilibrio (aprox. 10 veces el mayor τ calculado). Se tomaron del orden de 8×10^3 mcss para el cálculo de promedios en el equilibrio.

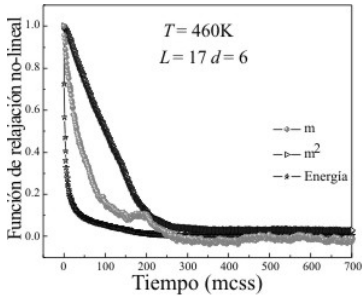


Fig.1. Dependencia temporal de la función de relajación no-lineal para m , m^2 y E .

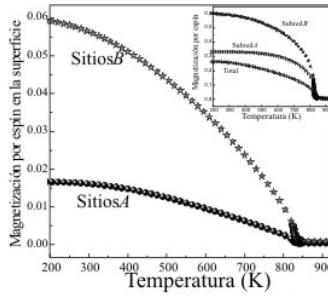


Fig.2. Magnetización por espín para sitios A y B de superficie en función de T . Inserto: $m(T)$ para el sistema total y contribuciones por subred.

La dependencia de la magnetización con la temperatura se observa en la figura 2. Allí reportamos la magnetización de los sitios A y de los sitios B de la superficie calculadas independientemente para el caso $d=5$. En el inserto se aprecian la magnetización total y las contribuciones de cada subred.

De los valores de magnetización se confirma el ordenamiento ferrimagnético de la magnetita a baja temperatura y la típica transición ferrimagnética-paramagnética a una temperatura crítica T_C , la cual resulta dependiente del espesor de las películas como se observa en la figura 5. Para efectos de comparación se incluye el valor de T_C para el sistema en *bulk* de $15 \times 15 \times 15$ celdas unidad y condiciones de frontera periódicas [4]. Los resultados revelan un crecimiento no lineal de la temperatura crítica al aumentar el espesor de las películas. En particular se infiere una tendencia asintótica hacia el comportamiento *bulk* (3D) para cuando el espesor de la película es mayor a 6 celdas unidad. Para espesores menores, la disminución es marcada y sugiere una disminución en la dimensionalidad efectiva como ya ha sido observado en películas delgadas ferromagnéticas [4]. El efecto de las condiciones de frontera libres se hace evidente en aquellas porciones de la curva de magnetización a nivel de la superficie donde el comportamiento es aproximadamente lineal, alejándose del comportamiento propio de una función de Brillouin. Por otro lado, la magnetización por espín en la superficie presenta valores más bajos que el sistema completo debido al rompimiento de simetría y por consiguiente al menor número de coordinación de sus átomos. En el inserto de la figura 4 se muestra la forma de cálculo del exponente crítico β de acuerdo a la relación [5]:

$$\beta = \frac{\partial \log m}{\partial \log(1 - T/T_C)} \tag{3}$$

Los valores de β se obtuvieron por ajuste lineal en escala doblemente logarítmica en la vecindad $10^{-4} \leq |1-T/T_C| \leq 10^{-2}$. Con dichos valores, calculados para sistemas con $L=25$ y $d=1,2,3,4,5$ se construyó la figura 5 que resume la dependencia de β con el espesor de las películas. Se incluye allí el valor de β reportado para el sistema en *bulk* con condiciones de frontera periódicas (CFP) confirmandose nuevamente la tendencia hacia el *bulk* al aumentar el número de celdas unidad.

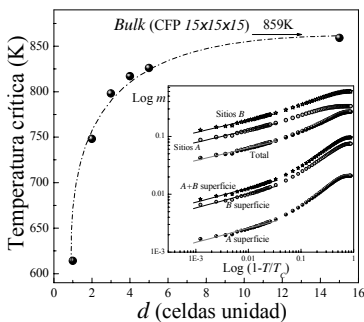


Fig. 5. Dependencia de la temperatura crítica con el espesor de las películas. Inserto: cálculo de β para $d=4$.

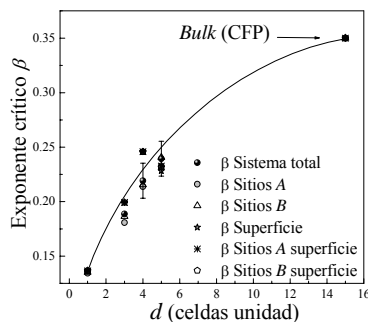


Fig.5. Valores del exponente β para $d=1,2, 3,4$ y 5 . Se incluye el valor reportado para el *bulk*. La línea es una ayuda visual para marcar la tendencia.

4. Conclusiones

Por medio del método de Monte Carlo se estudió la relajación y el comportamiento magnético crítico de películas delgadas de magnetita Fe_3O_4 con espesores en el orden de los nanómetros. Se encontró una fuerte dependencia tanto de T_C como del exponente crítico β con el espesor de las películas. Para espesores por encima de 6 celdas unidad, el comportamiento se tiende al del sistema 3D con condiciones de frontera periódicas (*bulk*), mientras para películas de una celda unidad de espesor el porcentaje de reducción de T_C llega a ser del orden del 28%. Tal reducción se atribuye a la progresiva disminución en la densidad de enlaces magnéticos y al menor número de coordinación efectivo. En este caso la razón de iones superficie/*bulk* es mayor y las propiedades magnéticas son dominadas por la superficie.

Agradecimientos. A la Universidad de Antioquia proyecto Sostenibilidad Grupo de Estado Sólido, Colciencias proy: No. 1115-05-17603 y CENM-Colciencias No. 043-2005.

Referencias

[1] D. P. Landau and K. Binder, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4633. J. W. Tucker, *J. Magn. Magn. Mater.* **210** (2000) 383. Y. Laosriataworn, J. Pouler and J. B. Staunton, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104413.
 [2] O. Iglesias, A. Valencia and A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** (1999) 819. O. Iglesias and A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* **221** (2000) 149.
 [3] R. Cornell and U. Schwertmann, in: *The Iron Oxides*, Weinheim, Germany, (1996).
 [4] J. Mazo-Zuluaga and J. Restrepo, *Phys. B* **354**, 20 (2004). J. Mazo-Zuluaga and J. Restrepo, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2** No.10, 3540 (2005).
 [5] D. P. Landau and K. Binder, in: *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* Cambridge University Press, Cambridge, (2000).