

Estudios de histéresis magnética en compuestos $\text{Ni}_{4-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ mediante simulaciones de Monte Carlo

Juan Pablo Fernández Avello, Lautaro Piermartini

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF) – Universidad Nacional de Córdoba
Av. Medina Allende s/n , Ciudad Universitaria, CP:X5000HUA Córdoba, Argentina

04/06/2025

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar los ciclos de histéresis del compuesto ferrimagnético $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ a distintas temperaturas, a partir de simulaciones numéricas con una dinámica de Monte Carlo (MC). Para ello, se ha utilizado el modelo de Ising para describir la estructura del compuesto y el modelo de campo medio para el cálculo de las cantidades de interés. Así mismo, se ha tenido en cuenta los casos en los que los iones magnéticos de níquel Ni^{+2} son sustituidos por los iones no magnéticos de zinc Zn^{+2} , formando compuestos del tipo $\text{Ni}_{4-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, utilizando un parámetro de ocupación del níquel, denotado por f_{Ni} . A saber, los valores estudiados han sido $f_{\text{Ni}} = 0,85$ y $f_{\text{Ni}} = 0,75$.

Términos clave: *ciclos de histéresis, Monte Carlo, $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.*

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales magnéticos se clasifican acorde a cómo reaccionan a un campo magnético externo. Los tipos de materiales más comunes son: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

En 1895, Pierre Curie realizó mediciones sistemáticas de un gran número de sustancias y encontró que la susceptibilidad magnética χ es independiente de la temperatura en los materiales diamagnéticos e inversamente proporcional a la temperatura en los paramagnéticos; esta se denomina la Ley de Curie [1]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

donde C es la constante de Curie característica de la sustancia.

Sin embargo, no todos los materiales paramagnéticos siguen la Ley de Curie. En 1907, Pierre Weiss consideró que los momentos magnéticos interactúan unos con otros, y expresó esta interacción en términos de un campo molecular H_m [2]. Este campo molecular actúa en adición al campo aplicado, promoviendo a que los momentos magnéticos estén alineados unos con otros. Estos materiales cumplen la Ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

donde θ es una constante con dimensiones de temperatura (igual a cero para las sustancias que obedecen la Ley de Curie) y C es la constante de Curie.

Los ferromagnéticos son materiales con una susceptibilidad magnética mucho mayor a los mencionados anteriormente ($\chi > 10^3$). Para valores de temperatura superiores a su temperatura de Curie T_c un ferromagneto se comporta como un paramagneto, y su susceptibilidad sigue la Ley de Curie-Weiss, con un valor de θ aproximadamente igual a T_c .

Weiss también explicó a los materiales ferromagnéticos en términos del campo molecular. Los ferromagnetos tienen campos moleculares H_m mucho más fuertes que los para-

magnetos, por lo cual estos materiales pueden magnetizarse espontáneamente, incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. En su estado desmagnetizado, un material ferromagnético está dividido en un pequeño número de regiones denominadas dominios magnéticos. Cada dominio es espontáneamente magnetizado en su valor de saturación M_s , pero las direcciones de magnetización de los dominios son tal que el material no tiene magnetización neta. La Figura 1[3] ilustra dicho proceso de magnetización de un ferromagneto.

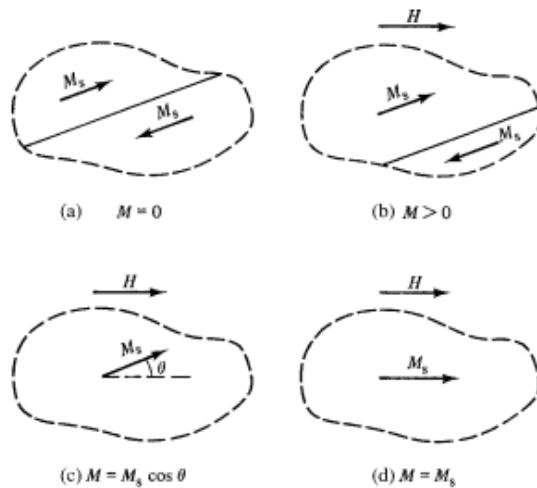


Figura 1: Proceso de magnetización de un ferromagneto. (A) Sin campo aplicado. (B),(C) y (D) se observa como los dominios se alinean en dirección del campo a medida que este aumenta su magnitud.

La teoría del antiferromagnetismo fue desarrollada por Louis Néel, a partir de 1932 [4]. Los antiferromagnéticos tienen una pequeña susceptibilidad positiva para todas las temperaturas, pero esta varía de una forma peculiar con la temperatura. Se observa en la Figura 2 [5] como χ alcanza un máximo a una temperatura T_N , denominada *temperatura de Néel*. La sustancia es paramagnética para valores de temperatura $T > T_N$, y antiferromagnética en caso contrario.

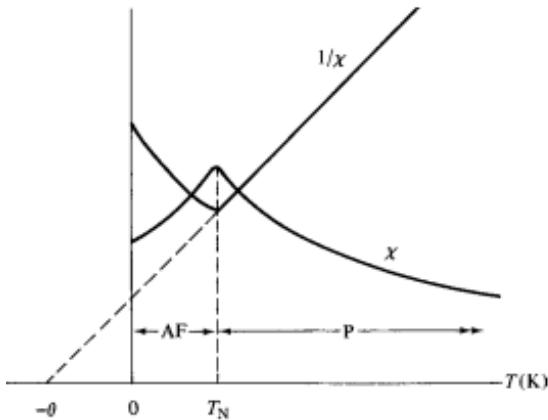


Figura 2: Esquema de la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad χ y la inversa $\frac{1}{\chi}$ para un material antiferromagnético. AF: antiferromagnético, P: paramagnético.

En la región paramagnética, el campo molecular H_m se opone al campo aplicado H . En la región antiferromagnética, el campo molecular favorece una orientación antiparalela de los momentos magnéticos.

En el caso más simple, cuando la temperatura es menor a la temperatura de Néel, un antiferromagnético puede ser concebido o modelado como un conjunto de dos subredes idénticas e intercaladas de iones magnéticos como se muestra en la Figura 3. Cada subred se magnetiza de manera espontánea sin necesidad de un campo aplicado. La magnetización de cada subred es igual y opuesta a la de la otra, por lo cual la magnetización neta es cero; se requiere de un campo magnético fuerte para que el material tenga magnetización neta. Por encima de la temperatura de Néel, los efectos térmicos son lo suficientemente altos como para afectar la tendencia de los momentos a alinearse de manera antiparalela y el material se comporta como un paramagneto.

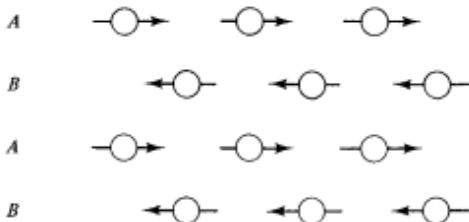


Figura 3: Arreglo antiferromagnético de las subredes A y B. Las magnetizaciones son iguales y opuestas

Los ferrimagnéticos se pueden considerar como materiales antiferromagnéticos con dos subredes con magnetización distinta, por lo cual su magnetización neta es distinta de cero. Además, en cada subred, los sitios cristalinos son distintos. Los átomos magnéticos en las subredes A y B tienen entornos cristalográficos distintos. Podemos representar la interacción entre los espines S_i y S_j en la subred utilizando el Hamiltoniano [6]:

$$H_{exch} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3)$$

donde J_{ij} es la constante de intercambio que describe el acoplamiento magnético entre dos momentos de la misma su-

bred o entre subredes distintas. En el caso del ferrimagnetismo: $J_{AB} < 0$ y $J_{AA} \neq J_{BB}$.

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos pueden presentar *ciclos de histéresis*. Esto significa que la magnetización depende de la historia previa del campo aplicado: una vez los dominios magnéticos se alinean en la dirección de un campo aplicado, se resisten a desalinearse debido al campo molecular. De esta manera, el gráfico de la magnetización en función del campo aplicado $M(H)$ se corresponde al de una curva cerrada (de ahí su denominación como ciclo), como se observa en la Figura 4. Cuando $H = 0$, se tendrá una magnetización remanente $M_{rem} \neq 0$. El campo coercitivo H_{coer} es el valor del campo necesario para llevar a la magnetización a $M = 0$. Además, se pueden observar cambios bruscos en la magnetización para ciertos valores críticos del campo. Estos se los denomina H_{switch} .

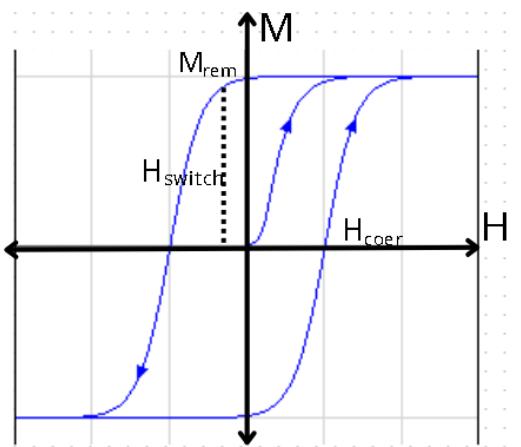


Figura 4: Curva de histéresis. M_{rem} es la magnetización remanente sin campo aplicado. H_{coer} es el campo necesario para que la magnetización sea nula. H_{switch} son los valores del campo para los cuales la magnetización empieza a cambiar bruscamente.

En este trabajo, se ha estudiado el compuesto ferrimagnético $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$, utilizando simulaciones Monte Carlo (MC) y cálculos de campo medio. Se estudió el compuesto puro, y con distintas fracciones de ocupación del ión magnético de níquel Ni^{+2} . Se realizaron ciclos de histéresis a distintas temperaturas, y se estudiaron las diferencias en el comportamiento de los mismos. Como en todo compuesto ferrimagnético, se espera poder observar en los ciclos de histéresis un comportamiento paramagnético por encima de la temperatura de Néel, un comportamiento ferrimagnético a temperaturas superiores a la temperatura de Néel, y un comportamiento antiferromagnético en la región de la temperatura de compensación. A partir de dichos ciclos, se han obtenido los valores de M_{rem} y H_{switch} en función de la temperatura.

II. ENFOQUE TEÓRICO

En el compuesto $Ni_4Nb_2O_9$, los cationes magnéticos Ni^{+2} están ubicados en dos tipos de capas o subredes distintas: A y BB. En las capas A, los iones Ni^{+2} forman una estructura tipo panal de abeja (hexagonal) distorsionada, con dos distancias $Ni^{+2} - Ni^{+2}$ cortas y cuatro largas en cada hexágono.

Por otro lado, en las capas BB, los Ni^{2+} se disponen en cintas en zigzag, desplazadas en un patrón alternado, formando una doble capa. La red de Ni^{2+} en las capas BB también puede verse como un panal, pero mucho más distorsionado que el de las capas A. El ferrimagnetismo emerge debido a que iones Ni^{2+} idénticos, en posiciones cristalográficas equivalentes, desarrollan momentos magnéticos desiguales únicamente debido a diferencias en sus entornos locales [7].

En el compuesto $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $J_{AA} < J_{BB}$. Como resultado, el campo molecular efectivo que experimentan los momentos A es menor que aquel que experimentan los momentos BB. Por esta razón, la dependencia de la magnetización con la temperatura es diferente para cada subred. Esto produce el fenómeno conocido como *reversión de magnetización* en la denominada temperatura de compensación T_{comp} , como se muestra en la Figura 5.

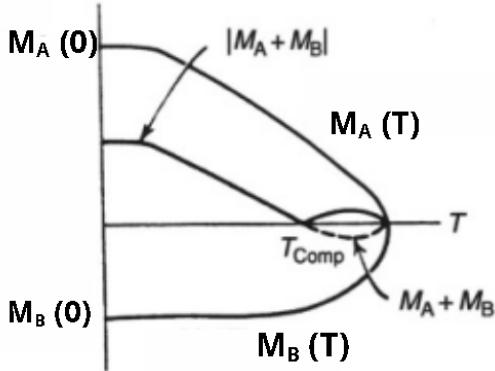


Figura 5: Esquema de las magnetizaciones en función de la temperatura de las dos subredes un ferrimagnético. En este caso, como el campo molecular efectivo es menor en la subred A, existe una T_{comp} donde la magnetización se invierte

Hamiltoniano MC

Se han modelado las propiedades magnéticas del compuesto $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ a partir del modelo de Ising, construyendo

un hamiltoniano correspondiente a spins montados en una estructura 3D de red que consiste en planos de forma de panal de abeja apilados. Estos se denotan con las letras a y b , representando las capas intercaladas A y BB del ión Ni^{2+} en el compuesto (Figura 6).

El hamiltoniano correspondiente resulta ser:

$$\mathcal{H} = -B_0\mu_B \left(\sum_{i_a} g^a \sigma_{i_a} + \sum_{i_b} g^b \sigma_{i_b} \right) - J_{ab} \sum_{\langle i_a, j_b \rangle} \sigma_{i_a} \sigma_{j_b} - J_{aa} \sum_{\langle i_a, j_a \rangle} \sigma_{i_a} \sigma_{j_a} - J_{bb} \sum_{\langle i_b, j_b \rangle} \sigma_{i_b} \sigma_{j_b} \quad (4)$$

Aquí, el índice i_α va sobre las capas o planos α , con $\alpha = a, b$; σ_{i_α} son los spins en la capa α , que pueden tomar los valores -1, 0 y +1; $\langle \dots \rangle$ indica los spins vecinos más cercanos. El primer término se corresponde al efecto Zeeman debido a la interacción del sistema con un campo magnético externo B_0 ; μ_B es el magnetón de Bohr y g^α es el factor de Landé de la capa α . El segundo término considera la interacción entre los spins de capas diferentes, mientras que el tercero y el cuarto, las interacciones entre los spins de una misma capa, a y b , respectivamente.

Para considerar la sustitución de los iones Ni^{2+} por los iones no magnéticos Zn^{2+} , se introduce un parámetro o variable de ocupación x_{i_α} [8], el cual indica si en el sitio i_α de la capa α el ión Ni^{2+} ha sido sustituido por el ión Zn^{2+} , en cuyo caso se toma $x_{i_\alpha} = 0$; en caso contrario, se toma $x_{i_\alpha} = 1$. De esta forma, se puede reescribir el hamiltoniano modelando la sustitución del ión Ni^{2+} de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = -B_0\mu_B \left(\sum_{i_a} g^a x_{i_a} \sigma_{i_a} + \sum_{i_b} g^b x_{i_b} \sigma_{i_b} \right) - J_{ab} \sum_{\langle i_a, j_b \rangle} x_{i_a} x_{j_b} \sigma_{i_a} \sigma_{j_b} - J_{aa} \sum_{\langle i_a, j_a \rangle} x_{i_a} x_{j_a} \sigma_{i_a} \sigma_{j_a} - J_{bb} \sum_{\langle i_b, j_b \rangle} x_{i_b} x_{j_b} \sigma_{i_b} \sigma_{j_b} \quad (5)$$

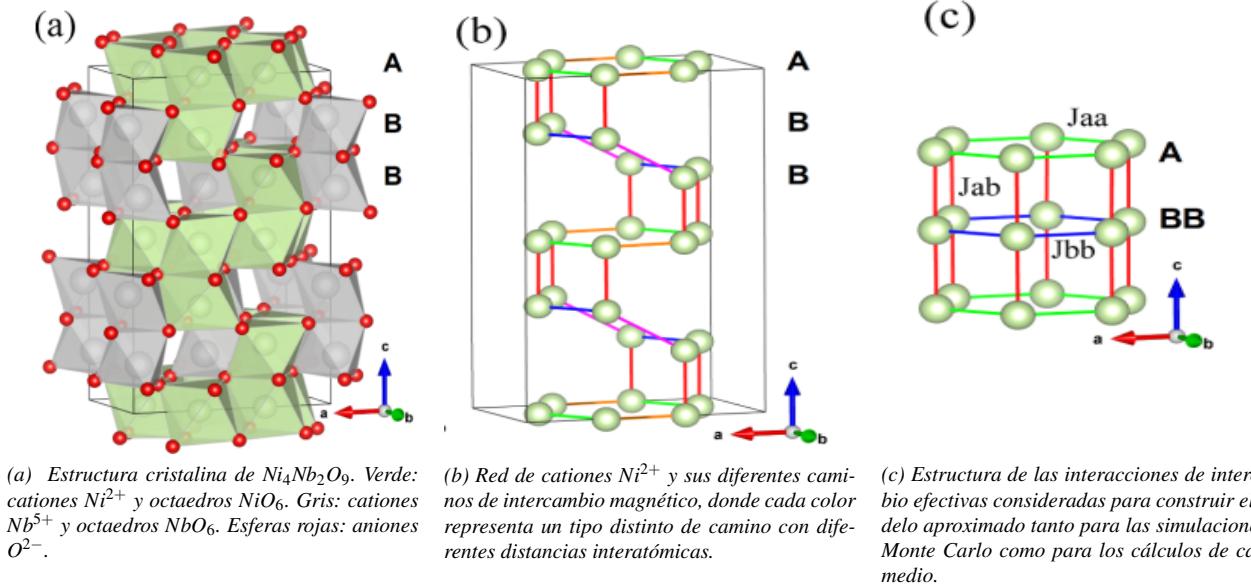


Figura 6: Estructura cristalina del $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ hasta el modelo utilizado para realizar las simulaciones.

La fracción de los sitios/índices ocupados por Ni^{+2} resulta ser:

$$f_{\text{Ni}} = \frac{1}{N} \left(\sum_{i_a} x_{i_a} + \sum_{i_b} x_{i_b} \right) \quad (6)$$

Modelo de campo medio

En el trabajo de Ehrenberg [9], se introducen los cálculos del hamiltoniano de acuerdo al modelo de campo medio (denotado por HF, debido a sus siglas en inglés) para derivar las cantidades termodinámicas de interés. El hamiltoniano exacto de este sistema es:

$$\mathcal{H} = -B_0 \frac{\mu_B 2\pi}{h} - \frac{(2\pi)^2}{2h^2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j \quad (7)$$

donde los índices i, j van sobre todos los sitios de la red. La aproximación MF considera que:

$$S_i S_j \longrightarrow S_i \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle S_j - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (8)$$

Se considera que cada spin tiene tres vecinos en la misma capa (red hexagonal o de panal de abeja) y dos vecinos en capas diferentes (uno arriba y otro abajo). Esta aproximación es buena para las capas A, donde los tres vecinos equiplanares se encuentran a la misma distancia del sitio en cuestión. Sin embargo, para las capas BB, una de las distancias es mayor que las otras dos, por lo que las interacciones entre los spins de dichas capas se esperan que sean diferentes. Por tanto, la constante J_{bb} es más bien una interacción efectiva. Definiendo

$$\langle S^{a(b)} \rangle = \frac{h}{2\pi g^{a(b)} \mu_B} m_{a(b)} \quad (9)$$

y sustituyendo la aproximación (8) en la expresión (7), se obtiene un hamiltoniano efectivo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{MF} = & -\frac{\mu_B 2\pi}{h} \left[\sum_{i_a} g^a (B_0 + B_e^a) S_{i_a} + \sum_{i_b} g^b (B_0 + B_e^b) S_{i_b} \right] \\ & + \frac{(2\pi)^2}{2h^2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

donde

$$B_e^a = \frac{1}{g^a \mu_B^2} \left(\frac{j_{aa}}{g^a} m_a - \frac{j_{ab}}{g^b} m_b \right) \quad (11)$$

$$B_e^b = \frac{1}{g^b \mu_B^2} \left(-\frac{j_{ab}}{g^a} m_a + \frac{j_{bb}}{g^b} m_b \right) \quad (12)$$

son los campos magnéticos medios efectivos que observa cada capa. Se ha introducido $j_{aa} = 3J_{aa}$, $j_{bb} = 3J_{bb}$ y $j_{ab} = -2J_{ab} > 0$.

Utilizando dicho hamiltoniano efectivo \mathcal{H}_{MF} , se puede computar, entre otras cantidades, la magnetización del sistema [10]. La magnetización de cada subred (*sublattice*) re-

sulta ser:

$$\begin{aligned} m_{a(b)} = & \mu_B g^{a(b)} \left\{ \frac{3}{2} \coth \left[\frac{3}{2} \beta \mu_B g^{a(b)} (B_0 + B_e^{a(b)}) \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \coth \left[\frac{1}{2} \beta \mu_B g^{a(b)} (B_0 + B_e^{a(b)}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{donde } \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Esta puede expresarse en términos de la función de Brillouin

$$B_1(x) = \frac{3}{2} \coth \left(\frac{3}{2} x \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{1}{2} x \right)$$

de la siguiente manera:

$$m_{a(b)}(T, B_0) = \mu_B g^{a(b)} B_1 \left(\beta \mu_B g^{a(b)} (B_0 + B_e^{a(b)}) \right) \quad (14)$$

Finalmente, la magnetización total del sistema/compuesto resulta ser el promedio de ambas capas:

$$m(T, B_0) = \frac{1}{2} [m_a(T, B_0) + m_b(T, B_0)] \quad (15)$$

III. OBTENCIÓN DE DATOS

Simulaciones de Monte Carlo (MC)

El trabajo ha consistido en realizar simulaciones computacionales de spins, descritos por el modelo de Ising planteados en la sección anterior, dispuestos en una estructura de capas de forma de panal de abeja, utilizando un algoritmo de *flipero* o actualización de Monte Carlo (MC) tipo Metrópolis. El código en cuestión ha sido escrito en FORTRAN 90. Para llevar a cabo la actualización del spin en el sitio i_α (elegido al azar), se escoge aleatoriamente un nuevo valor para el spin $\sigma_{i_\alpha} (\pm 1, 0)$, y se cambia el estado del spin en cuestión de acuerdo a las reglas de selección tipo Metrópolis. El tamaño del sistema es

$$N = N_1 \times L_z = L_x \times L_y \times L_z \quad (16)$$

donde $N_1 = L_x \times L_y$ es la cantidad de spins en o tamaño de cada capa tipo panal de abeja y L_z es la cantidad de dichas capas.

Las cantidades de interés computadas han sido:

- la magnetización de cada capa, m_a y m_b , correspondientes con los dos distintos tipos de capas (tipo A y tipo BB, respectivamente) de Ni^{+2} en el compuesto $\text{Ni}_4\text{Nb}_4\text{O}_9$.
- La magnetización total m descrita en la expresión (15) (promedio de ambas magnetizaciones).

Para computar los promedios térmicos de dichas cantidades, primero se ha corrido 10^4 pasos de Monte Carlo (denotados como MCS, por sus siglas en inglés), para termalizar el sistema a la temperatura establecida (variable en cada punto en la curva de enfriamiento, o fija en el ciclo de histéresis correspondiente). Una vez termalizado, se usa la misma cantidad de MCS para calcular las cantidades de in-

terés en cada punto sobre la curva, computándolas cada 10^2 MCS y promediándolas.

De esta forma, utilizando la expresión (4) para el hamiltoniano \mathcal{H} del sistema para realizar las simulaciones MC, y resolver numéricamente la expresión (14) para obtener las curvas de magnetización medias, según el modelo MF.

Los dos tipos de curvas de magnetización que se simularon en este trabajo han sido:

1. **Curvas de enfriamiento FCC** (field cooling cooling), para estudiar la metaestabilidad del fenómeno de reversión magnética (MR, por sus siglas en inglés). Estas se obtienen al medir/calcular la magnetización del sistema mientras es enfriado, siempre bajo la acción de un leve campo externo auxiliar constante, comenzando en una temperatura $T > T_N$, donde T_N es la temperatura de Néel del compuesto. De la curva de enfriamiento se espera obtener la *temperatura de compensación* T_{comp} del mismo y los rangos de temperatura donde la magnetización del sistema no sea nula.
2. **Curvas o ciclos de histéresis** a diferentes temperaturas, inferiores a la temperatura de Néel T_N (de forma tal que el compuesto no se comporte exclusivamente como un material paramagnético). Es sobre estas curvas que se desea expandir el trabajo de Billoni *et al* [10], explorando tanto la consistencia de dichas curvas con el régimen de enfriamiento del compuesto como el comportamiento de cada subred o *sublattice*, para distintos valores del campo máximo externo aplicado.

Los parámetros de MC que tienen en común ambos tipos de curvas de magnetización han sido:

- las constantes de interacción J_{bb} , J_{ab} y J_{aa}
- el cociente entre las razones giromagnéticas $g = g^b/g^a$
- la fracción de ocupación f_{Ni}
- el tamaño N del sistema
- la cantidad de puntos N_{puntos} a calcular en cada curva.

En las curvas de enfriamiento FCC, se puede controlar la temperatura máxima T_{max} a la que se somete el compuesto previo a enfriarlo. En las curvas o ciclos de histéresis, se puede controlar el valor máximo del campo externo aplicado H_{max} sobre el sistema.

En todas las simulaciones que se han corrido en este trabajo, se han dejado fijos los valores de J_{bb} , J_{ab} , J_{aa} y $g = g^b/g^a$, los cuales fueron determinados por Billoni *et al* [10]. Estos fueron normalizados respecto a J_{bb} el cual se tomó como 1; por lo tanto, $J_{ab} = -0,8$, $J_{aa} = 0,25$ y $g = g^b/g^a = 0,955$ (los valores positivos de J_{aa} y J_{bb} indican su naturaleza ferromagnética, mientras que el signo negativo de J_{ab} indica la naturaleza antiferromagnética de la interacción entre capas distintas). La temperatura T y el campo H también han sido normalizados respecto a J_{bb} , efectuando los correspondientes cálculos de unidades.

Para cada fracción de ocupación f_{Ni} estudiada, se propuso determinar si alguno de estos parámetros afectaba de manera significativa el trazado de las curvas, para así estudiar una compensación entre calidad de la simulación y el tiempo de cómputo de la misma.

IV. RESULTADOS

Ocupación plena ($f_{\text{Ni}} = 1,00$)

Se calcularon y graficaron curvas de enfriamiento FCC, probando distintos tamaños N y cantidades de puntos N_{puntos} calculados, tomando una temperatura máxima $T_{\text{max}} = 4,00$. Estas se ilustran en la Figura 7; se han tomado diferentes tamaños L_x , para los cuales se asignó $L_y = L_z = L_x + 1$. Se observa que en la región con temperaturas superiores a la de Néel $T_N \approx 2,00$, el mayor tamaño del sistema mejora la definición de su magnetización en torno a $m \approx 0$ (región paramagnética). Sin embargo, en la región de principal interés $T_{\text{comp}} < T < T_N$, las curvas se superponen precisamente, estando sus diferencias en el orden de las décimas de milésimas de la unidad (dos órdenes de magnitud menos que el orden de la magnetización). Por esta razón, se ha decidido utilizar el tamaño $L_x = 9$ para obtener una curva de enfriamiento FCC promedio de una muestra de 10 simulaciones, con $N_{\text{puntos}} = 150$, con el fin de ahorrar tiempo de cómputo sin comprometer la precisión del modelo.

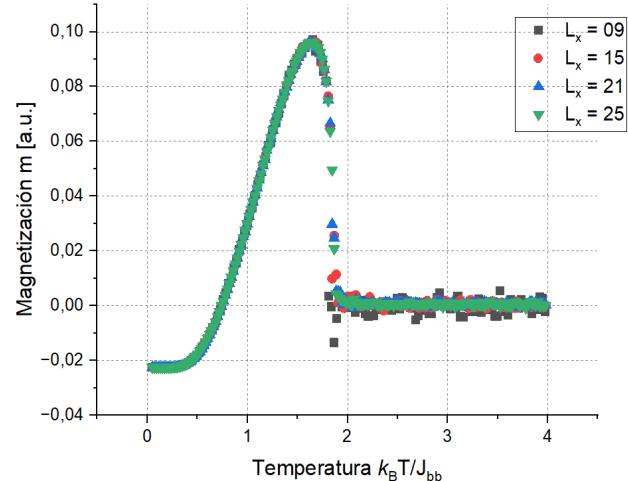


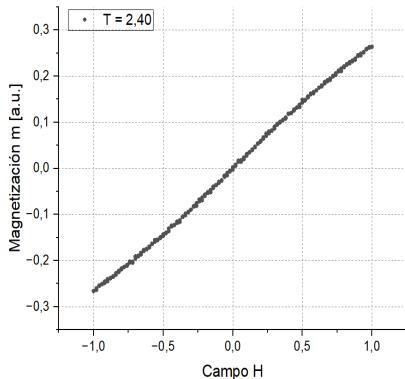
Figura 7: Curvas enfriamiento FCC para distintos tamaños, con $f_{\text{Ni}} = 1,00$

De dicha curva promedio, se determinó su intersección con el eje horizontal $m = 0$ y, por ende, su temperatura de compensación:

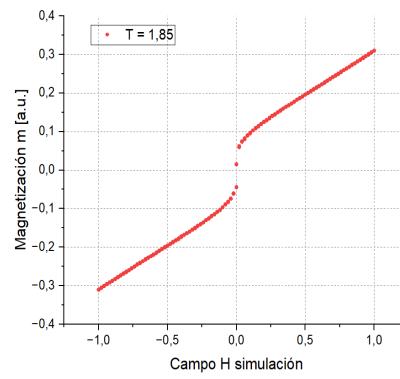
$$T_{\text{comp}} = 0,744 \pm 0,002 \quad (17)$$

Se procedió a trazar curvas o ciclos de histéresis de este compuesto magnético para distintas temperaturas. El valor máximo del campo externo aplicado H_{max} se determinó en cada caso bajo el criterio de observar de la forma más definida posible cada ciclo simétrico cerrado. Se comenzó trazando la curva $m(H)$ a una temperatura $T = 2,40 > T_N$ para verificar el comportamiento paramagnético (Figura 8(a)). Luego, se graficaron las curvas a partir de $T_{\text{inicial}} = 1,85$ hasta $T_{\text{final}} = 0,30$ en intervalos $\Delta T = 0,05$. La Figura 8 ilustra la evolución del ciclo de histéresis y su apreciable distorsión respecto al ciclo típico (Figura 4) con el descenso de la temperatura, hasta $T = 0,80$, cercana a la temperatura de compensación T_{comp} .

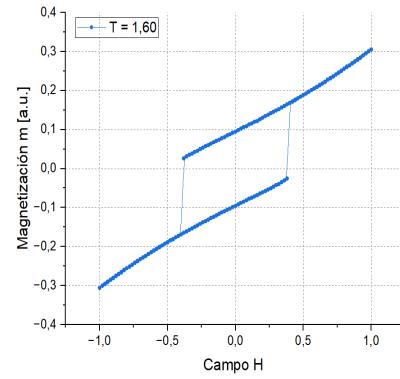
Para dicha temperatura inicial $T_{\text{inicial}} = 1,85$, se observa



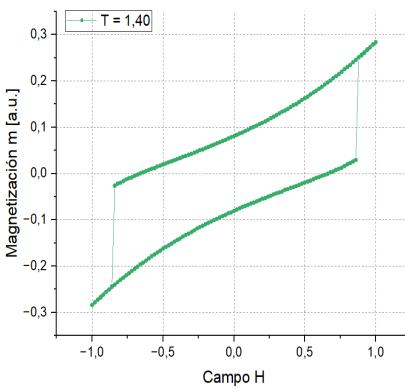
(a) Magnetización en función del campo externo H a una temperatura $T = 2,40 > T_N$. Se observa el comportamiento paramagnético del compuesto $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ como una relación lineal.



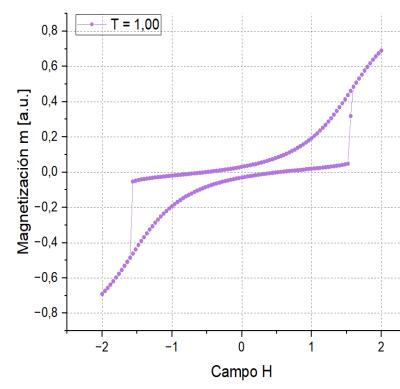
(b) A una temperatura $T = 1,85$, levemente superior a T_N se observa una especie de transición del comportamiento paramagnético al ferrimagnético e incipiente inicio del trazado de un ciclo de histéresis.



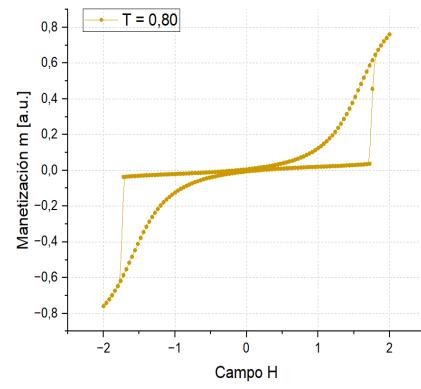
(c) Ciclo de histéresis del compuesto a $T = 1,60$, con $H_{max} = 1,00$.



(d) Ciclo de histéresis del compuesto a $T = 1,40$, con $H_{max} = 1,00$.



(e) Ciclo de histéresis del compuesto a $T = 1,00$, con $H_{max} = 2,00$. Cuando el campo externo es lo suficientemente intenso, se consigue vencer el acoplamiento antiferromagnético entre las capas A y BB del compuesto.



(f) Ciclo de histéresis del compuesto a $T = 0,80$, con $H_{max} = 2,00$.

Figura 8: Ciclos de histéresis del compuesto $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ a diferentes temperaturas.

una especie de transición del comportamiento paramagnético al ferrimagnético, y un incipiente trazado de un ciclo de histéresis tradicional (Figura 8(b)). Este salto discreto de la magnetización cuando el campo $H = 0$ cuando $T \approx T_N$ es demostrativo de un pico en la susceptibilidad magnética del compuesto, tal cual indica la Figura 2.

Al seguir disminuyendo la temperatura, se observan ciclos de histéresis típicos (Figuras 8(c) y 8(d)). Para temperaturas menores a $T = 1,40$, se requirió aumentar el valor máximo del campo H_{max} a 2,00 para poder visualizar el ciclo completo. Esto es consistente con la Figura 7, ya que la magnetización propia del compuesto disminuye en este rango de temperaturas, con lo cual se requieren campos más intensos para generar los saltos característicos de la histéresis. En las Figuras 8(e) y 8(f) se puede observar que el campo externo aplicado es lo suficientemente intenso como para vencer el acoplamiento/interacción antiferromagnética entre las capas A y BB que la magnetización alcanza dichos valores elevados, cercanos a 1.

Para $T = 0,80$, cercana a la temperatura de compensación T_{comp} , el ciclo de histéresis se caracteriza por saltos o discontinuidades abruptas de la magnetización cuando $H = H_{switch}$.

Para cada uno de los ciclos de histéresis simulados numéricamente, se ajustaron los puntos calculados con una curva por el método de interpolación B-Spline en la plataforma OriginPro 2025. A partir de dicha curva, se pudo calcular sus H_{switch} : en el intervalo de descenso de la intensidad de campo, denotada por H_{switch}^1 , y en el proceso inverso de aumento, denotada por H_{switch}^2 ; ambos se calcularon a partir de las derivadas numéricas de los gráficos en cada intervalo, correspondiéndose con el punto en el que alcanzan su valor máximo.

También se obtuvieron los valores de las magnetizaciones remanentes en cada tramo de descenso y ascenso, correspondientes con sus ordenadas al origen, denotadas por m_{rem}^1 y m_{rem}^2 .

Ahora bien, para temperaturas menores a la compensación, no se registraron ciclos típicos de histéresis, sino que se restringió el $H_{max} = 0,20$, como se ilustra en la Figura 9. De esta forma, solo se han registrado los valores de la magnetización remanente (ordenada al origen) de cada curva para $T < T_{comp}$. Esto se debe a que el código con el que se ha trabajado no ha sido capaz de simular los ciclos de histéresis para estas temperaturas que sí se dan experimentalmente [7]; incluso, de acuerdo a la Figura 7, para $T < T_{comp}$, la

magnetización m no es nula, con lo cual no habría ningún impedimento físico para darse la histéresis.

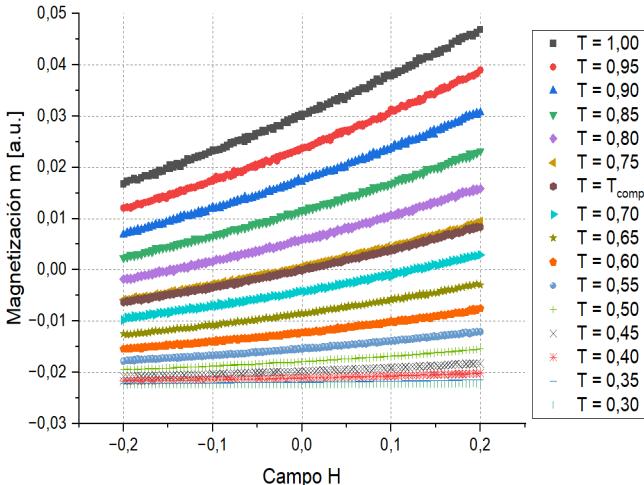


Figura 9: Curvas de histéresis restringidas a $H_{max} = 0,20$ para temperaturas $0,30 < T < 1,00$, incluyendo T_{comp} .

Para los ciclos de histéresis con temperaturas $T_{comp} < T < 1,80$, se calculó los valores promedios

$$\bar{H}_{switch} = \frac{|H_{switch}^1| + H_{switch}^2}{2} \quad (18)$$

$$\bar{m}_{rem} = \frac{m_{rem}^1 + |m_{rem}^2|}{2} \quad (19)$$

La Figura 10(a) ilustra el gráfico de \bar{H}_{switch} en función de la temperatura. La Figura 10(b) ilustra los valores registrados para la magnetización remanente \bar{m}_{rem} . Simultáneamente, se graficó la curva de enfriamiento FCC promedio para el compuesto. Se observa la coincidencia entre estos dos gráficos. Las diferencias entre los correspondientes valores medidos \bar{m}_{rem} (puntos negros) y los puntos sobre la curva de enfriamiento (en rojo) son del orden del 1%.

Fracciones de ocupación ($f_{Ni} = 0,85$) y ($f_{Ni} = 0,75$)

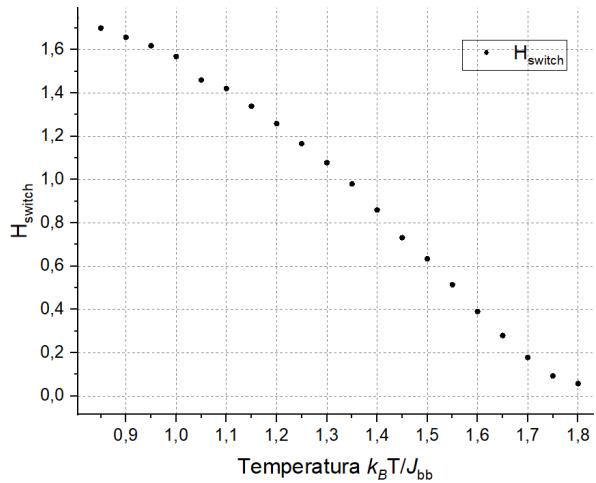
Para ambas fracciones de ocupación se realizaron 10 curvas de enfriamiento con $L_x = 21$, $L_y = L_z = 20$ y se tomó el promedio de estas curvas. De forma análoga a la ocupación plena, se determinó su intersección con el eje horizontal $m = 0$ y, por ende, su temperatura de compensación. Para ($f_{Ni} = 0,85$) :

$$T_{comp} = 0,57 \pm 0,02 \quad (20)$$

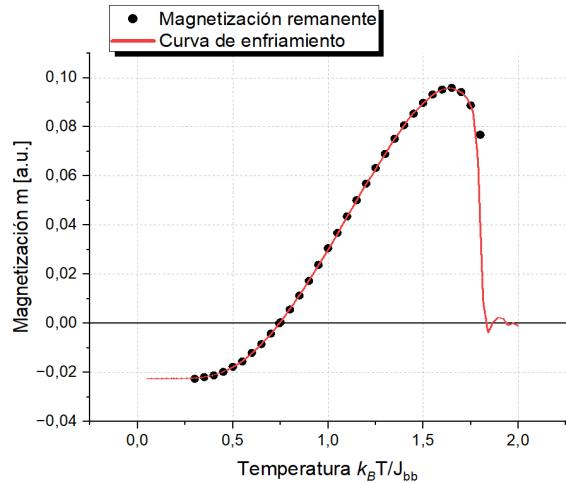
y para ($f_{Ni} = 0,75$):

$$T_{comp} = 0,44 \pm 0,02 \quad (21)$$

Luego se realizaron ciclos de histéresis. Estos fueron análogos al caso de ocupación plena, pero con menor temperatura de Néel y menor temperatura de compensación. En cada ciclo de histéresis se calculó m_{rem} y H_{switch} y se graficaron en función de la temperatura. En los mismos gráficos, se tiene la curva promedio de enfriamiento y m_{rem} . Se comprobó que la $m_{rem}(T)$ en los ciclos de histéresis se ajusta a su correspondiente curva de enfriamiento. Aunque, a medida que la fracción de ocupación es más pequeña, empieza a observar cierta divergencia entre ambas.



(a) Gráfica de $\bar{H}_{switch}(T)$ en el rango de temperaturas donde se consigue apreciar ciclos de histéresis simétricos cerrados.



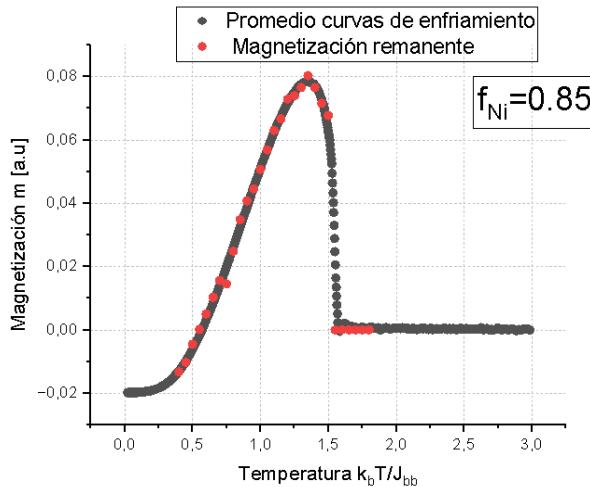
(b) Gráfica de una $\bar{m}_{rem}(T)$, ajustadas por la curva de enfriamiento FCC promedio.

Figura 10: Gráficos de las cantidades medidas $\bar{H}_{switch}(T)$ y $\bar{m}_{rem}(T)$ para el compuesto $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$.

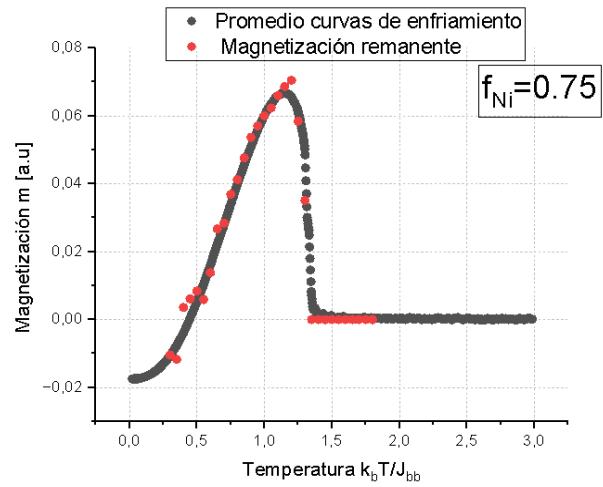
En los gráficos de H_{switch} en función de la temperatura se observa una relación decreciente. Es decir, a mayor temperatura, se necesita un campo menor para ver un cambio brusco en la magnetización, esto es, para superar el acople entre los espines en las subredes ferromagnéticas. Cuando se supera la temperatura de Néel ($H_{switch} = 0$), los efectos térmicos son lo suficientemente fuertes como para que el acople entre espines no tenga un efecto significativo en la magnetización.

V. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

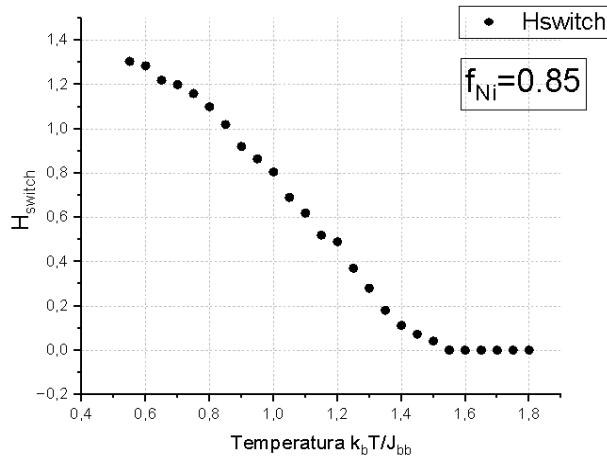
Se ha observado en los ciclos de histéresis a temperaturas superiores a la temperatura de Néel T_N el comportamiento paramagnético (relación lineal de la magnetización con el campo externo) del compuesto $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$ ya sea en su estado de pureza ($x = 1$), como con distintas fracciones del ión magnético Ni^{+2} sustituido por el no magnético Zn^{+2} . Por valores de temperatura T inferiores a la temperatura de Néel T_N , que no sean cercanos a la temperatura de compensación T_{comp} , se observa el comportamiento típico de un ciclo de histéresis de un compuesto ferrimagnético.



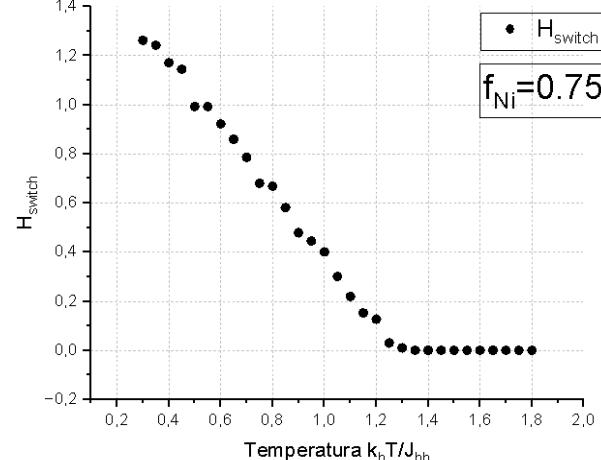
(a) Promedio de 10 curvas de enfriamiento y la magnetización remanente en función de la temperatura, para la fracción ($f_{Ni} = 0,85$).



(b) Promedio de 10 curvas de enfriamiento y la magnetización remanente en función de la temperatura, para la fracción ($f_{Ni} = 0,75$).



(c) H_{switch} en función de la temperatura, para la fracción ($f_{Ni} = 0,85$).



(d) H_{switch} en función de la temperatura, para la fracción ($f_{Ni} = 0,75$).

Figura 11: Curvas de enfriamiento FCC del compuesto $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$ para distintas fracciones de sustitución f_{Ni} , junto con sus magnetizaciones remanentes y H_{switch} en función de la temperatura.

Para valores de T próximos a T_{comp} , el compuesto empieza a comportarse como un antiferromagnético, con una magnetización casi nula para la mayor parte del campo y con una magnetización elevada para valores del campo lo suficientemente intensos como para inducir la alineación de los spins de ambas capas en su dirección y sentido.

El cambio notorio en el comportamiento de los ciclos de histeresis está relacionado con el fenómeno de la reversión de magnetización de este compuesto. La subred A tiene una mayor magnetización a bajas temperaturas que la subred B (Figura 5). Además, $J_{AA} < J_{BB}$, por lo cual la magnetización de la subred A tiene mayor variación con la temperatura, mientras que la subred B es en general estable con la temperatura. Cuando se acerca a la temperatura de compensación, la magnetización de la subred A disminuyó al mismo valor que la magnetización de la subred B:

$$M_{total} = M_A + M_B = 0 \quad (22)$$

por lo cual tendremos un comportamiento antiferromagnético en los ciclos de histéresis en esta región de tempera-

tura (Figura 8h y 8f). La magnetización del plano/capa A se compensa con la del plano BB, por lo cual se requiere de un campo de alta intensidad para alinearlos con el mismo. A medida que se aumenta la temperatura por encima de la temperatura de compensación, la magnetización de la subred A sigue disminuyendo, y los ciclos de histéresis están dominados por la magnetización de la subred B (Figura 8c y 8d). Cuando la temperatura se acerca a la temperatura de Néel, los efectos de agitación térmica son lo suficientemente fuertes para superar el acople spin-spin de ambas subredes, y el ciclo de histéresis del compuesto se comporta de manera paramagnética (Figura 8a y 8b).

REFERENCIAS

- [1] P. Curie. *Propriétés magnétiques des corps à diverses températures* (*Propiedades magnéticas de los cuerpos a diversas temperaturas*). Francés. Annales de Chimie et de Physique. 7e série **5**, 289-405 (1895).

- [2] P. Weiss. *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique (La hipótesis del campo molecular y la propiedad ferromagnética)*. Francés. Journal de Physique Théorique et Appliquée **6**, 661-690 (1907).
- [3] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials* 2nd, 115-129. ISBN: 9780471477419 (IEEE Press / Wiley, Hoboken, NJ, 2009).
- [4] L. Néel. Propriétés magnétiques des ferrites: ferromagnétisme et antiferromagnétisme. Francés. Annales de Physique **11**, 232-287 (1932).
- [5] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials* 2nd, 151-163. ISBN: 9780471477419 (IEEE Press / Wiley, Hoboken, NJ, 2009).
- [6] F. R. d. B. K.H.J. Buschow. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* 34-41. ISBN: 0-306-48408-0 (Kluwer Academic Publishers, New York, 2004).
- [7] J. Sannigrahi *et al.* Atypical Ferrimagnetism in the case of NiNbO. arXiv preprint (2025). arXiv: [2505.05824 \[cond-mat.mtrl-sci\]](https://arxiv.org/abs/2505.05824). <https://arxiv.org/abs/2505.05824>.
- [8] T. Kaneyoshi, Y. Nakamura y S. Shin. A diluted mixed spin-2 and spin-5/2 ferrimagnetic Ising system; a study of a molecular-based magnet. *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 6405-6414 (1998).
- [9] H. Ehrenberg *et al.* Ferrimagnetism in $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Physical Review B* **51**, 331-338 (1995).
- [10] E. R. Fiori, J. P. Bolletta, C. Martin, A. Maignan y O. V. Billoni. Magnetization reversal study of $\text{Ni}_{4-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ compounds using Monte Carlo simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **36**, 015801 (2024).