

TEMA 1: ORIGEN Y TIPOS DE MAGNETISMO

Tema 1a: Aspectos previos

Tema 1b : Origen del Momento Magnético.

Tema 1c: Electrones localizados: Paramagnetismo de Curie y Diamagnetismo orbital

Tema 1d: Magnetismo Intenso

Tema 1e: Electrones itinerantes: Magnetismo en metales

Tema 1e:

- Electrones deslocalizados: magnetismo de bandas.
- Paramagnetismo de Pauli.
- Desdoblamiento espontáneo de las bandas: criterio de Stoner.
- Ferromagnetismo de bandas: valor del μ_{atm}
- Ferromagnetismo en aleaciones: curva de Slater-Pauling

TIPOS DE MAGNETISMO

- La descripción del magnetismo en los sólidos depende de si los e^- :
 1. **Están localizados en los núcleos iónicos** (“ion cores”):
 - Paramagnetismo de Curie ($\chi \sim 1/T$).
 - Diamagnetismo orbital.
 - Ferromagnetismo de electrones localizados.
 2. **Están deslocalizados en bandas de energía** (e^- de conducción o itinerantes):
 - Paramagnetismo de Pauli (independiente de T).
 - Diamagnetismo de Landau (los e^- libres describen órbitas ciclotrónicas).
 - Ferromagnetismo de bandas.
- Hasta ahora \Rightarrow Las propiedades magnéticas de los sólidos se han definido en términos de momentos magnéticos localizados.
- En metales los e^- de conducción están deslocalizados y se mueven más o menos libremente por el cristal \rightarrow **“Electrones itinerantes o deslocalizados”. “Gas de electrones”**.
 - En algunos casos los momentos magnéticos están asociados con los e^- de conducción \rightarrow Fe, Co, Ni \rightarrow **Ferromagnetismo de bandas**.
 - En otros casos los momentos magnéticos están localizados \rightarrow Metales de tierras raras 4f y pesadas: Gd, Tb, Dy, Ho.

ELECTRONES DESLOCALIZADOS: MAGNETISMO DE BANDAS

		Iones libres										
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	0	0	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d+4s	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Átomos en sólidos: Predicciones con las reglas de Hund + Campo Cristalino

$$M_o = n\mu_{z,max} \text{ con } \mu_{z,max} = g_J\mu_B J = \mu_{sat}$$

Fe

$$S=J=2 \quad L=0$$

$$g_J = g_s = 2$$

$$\mu_{sat,Fe,teor} = 4\mu_B$$

Co

$$S=J=3/2 \quad L=0$$

$$g_J = g_s = 2$$

$$\mu_{sat,Co,teor} = 3\mu_B$$

Ni

$$S=J=1 \quad L=0$$

$$g_J = g_s = 2$$

$$\mu_{sat,Ni,teor} = 2\mu_B$$

Fe

Sin apagar L:

$$S=L=2; J=4; g_J=3/2$$

$$\mu_{sat,Fe,teor} = 6\mu_B$$

Átomos en sólidos: medidas experimentales

$$\mu_{sat,Fe} = 2,2\mu_B$$

$$\mu_{sat,Co} = 1,7\mu_B$$

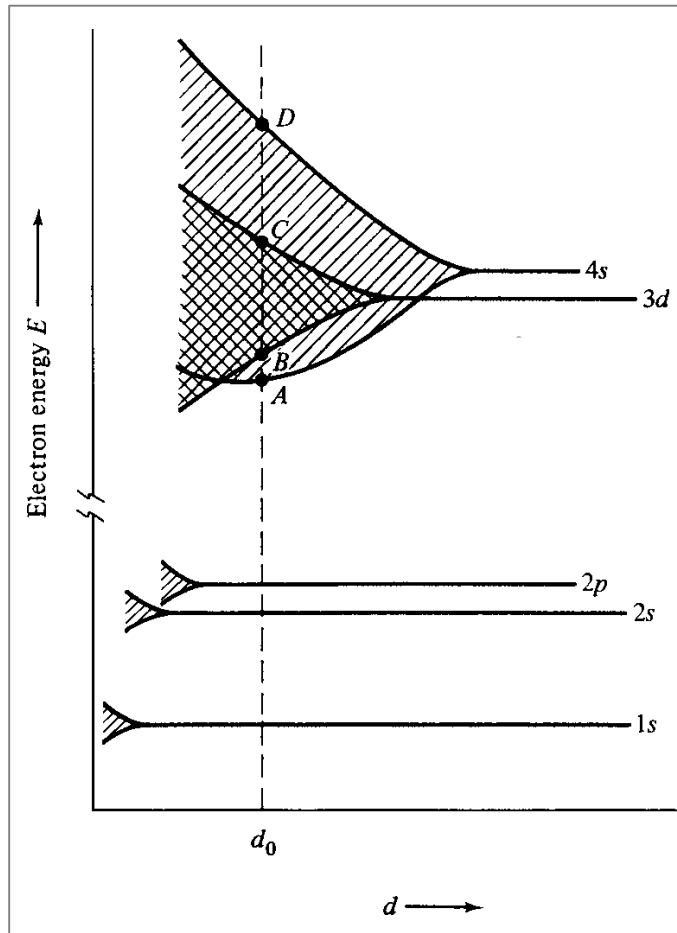
$$\mu_{sat,Ni} = 0,6\mu_B$$

¿Por qué hay esta discrepancia entre los μ_{sat} calculados y los medidos?



Teoría de bandas aplicada al magnetismo (Stoner y Mott entre 1933-36 en US y Slater en EEUU).

ELECTRONES DESLOCALIZADOS: MAGNETISMO DE BANDAS



Desdoblamiento de los niveles de energía del e^- a medida que la distancia entre átomos disminuye.
 d_0 : valor del equilibrio para los átomos en el cristal.

Los orbitales 4s (más externos) son los primeros en solaparse para formar una **banda ancha 4s**. Después los 3d, más pequeños, forman una **banda estrecha 3d**.

- Como consecuencia del Principio de exclusión de Pauli, cuando los átomos se acercan para formar un sólido, sus orbitales se solapan \Rightarrow Desdoblan sus niveles de energía.
- Si N átomos se acercan, cada nivel en el átomo libre se desdobla en N :

Ej. 55,85 g de Fe hay $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ átomos $\rightarrow 6,023 \cdot 10^{23}$ niveles energéticos.



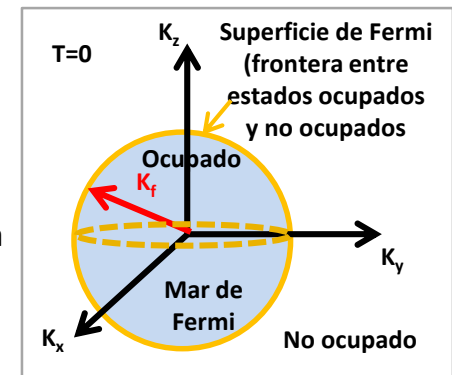
BANDAS DE ENERGÍA

- La extensión del desdoblamiento es distinta para los distintos niveles.
- La separación energética entre niveles es muy pequeña \Rightarrow Hablamos de “**Densidad de estados, $D(E)$** ”.
- Def $\Rightarrow D(E)$ es el nº de estados electrónicos en cada intervalo de energía y de volumen. Unidad $m^{-3}J^{-1}$.
- $D(E)dE$ = densidad de estados de un solo e^- en el rango de energía entre E y $E + dE$.

- La capacidad de la banda:

$$n_e = \int D(E)dE$$

- Def \Rightarrow **Nivel de Fermi, ε_F** , es la energía del último nivel ocupado a $T=0$ K.

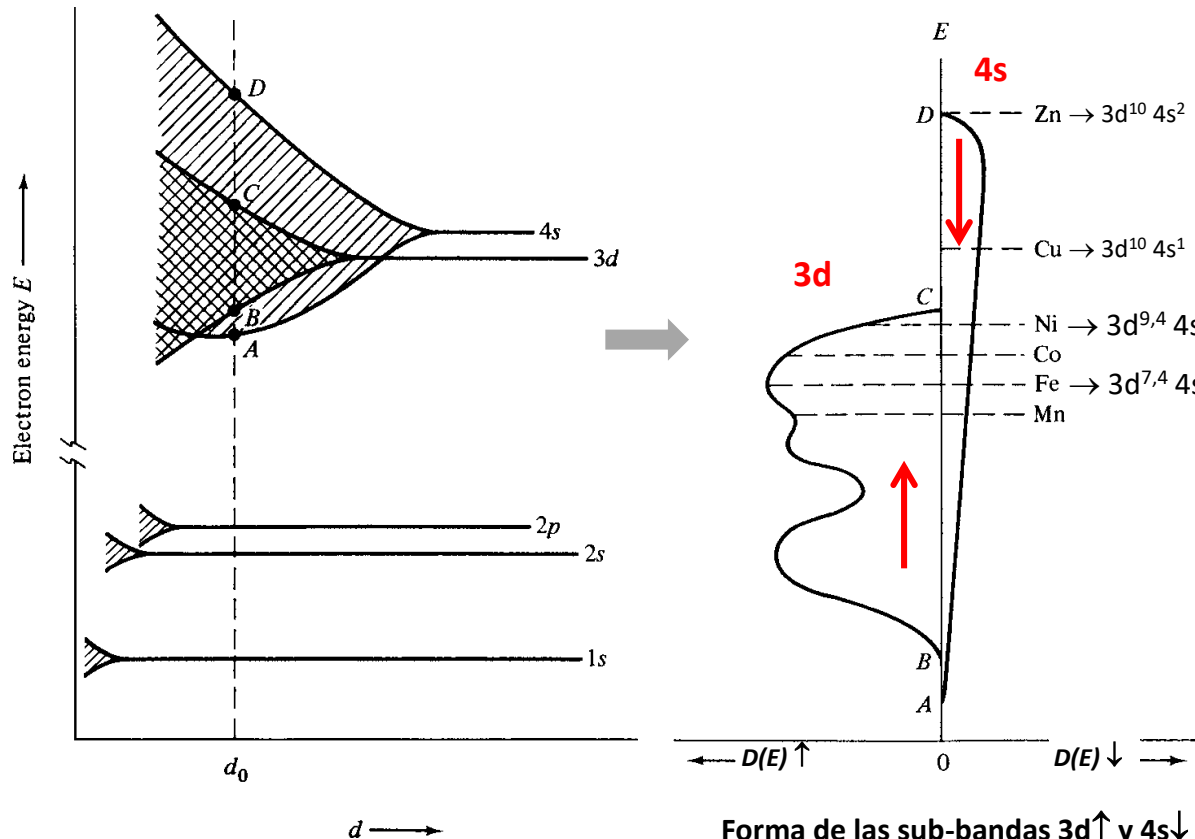


Superficie de Fermi en el modelo de e^- libres

ELECTRONES DESLOCALIZADOS: MAGNETISMO DE BANDAS

Forma de las bandas

- El cálculo de la forma de la banda (**forma de la curva $D(E)$ vs E**), es muy complicado pero es determinante.

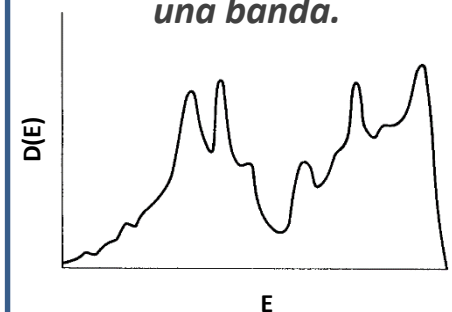


Desdoblamiento de los niveles de energía del e^- a medida que disminuye la distancia entre átomos.
 d_0 : valor del equilibrio para el espaciado entre los átomos en el cristal.

Bandas estrechas tienen mayor $D(E) \Rightarrow$ los estados estando están más juntos.

$$\text{Anchura de banda} \sim \frac{1}{D(E)}$$

El área debajo de la curva $D(E)$ vs E es igual al nº total de estados en una banda.



Forma de las bandas 3d del Ni

PARAMAGNETISMO DE PAULI

- A $\vec{B} = 0$ en cada sub-banda up y down se colocan $n_e/2$ electrones $\Leftrightarrow n_e \uparrow = n_e \downarrow$

$$\Downarrow$$

$$M = (n_e \uparrow - n_e \downarrow) \mu_B = 0$$

n_e : nº de e^- de conducción en la unidad de volumen.

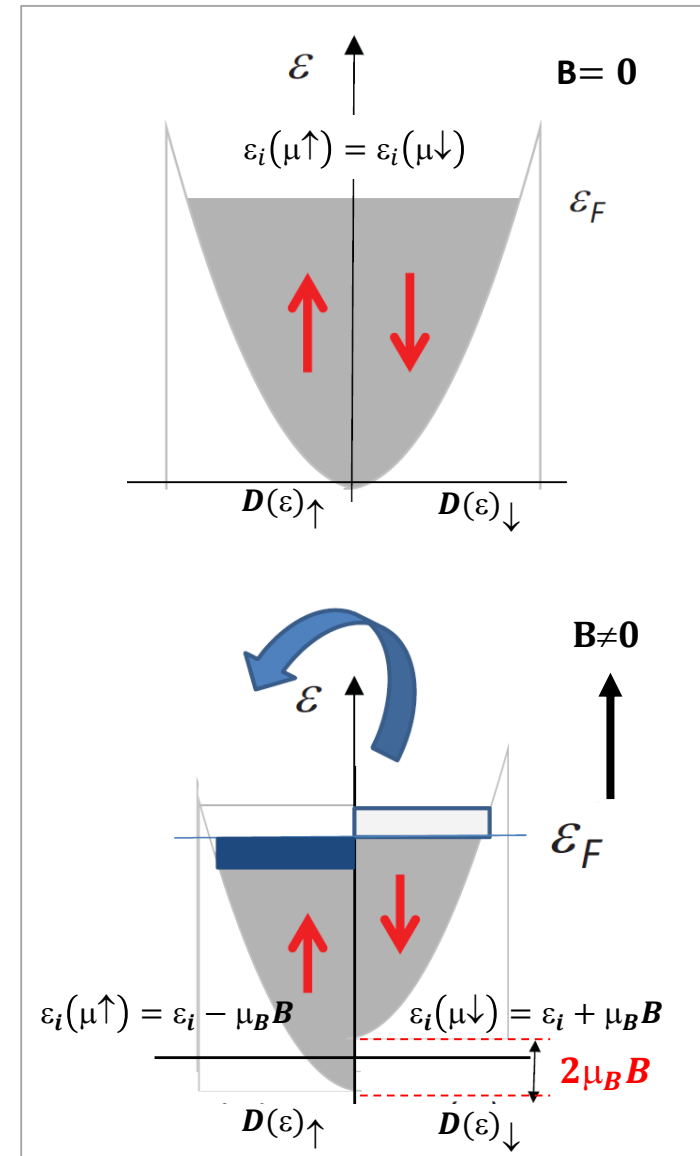
- Cuando se aplica un campo, la energía de los e^- **cercanos al nivel de Fermi**, es aumentada o disminuida dependiendo de su espín \uparrow o $\downarrow \Rightarrow \exists$ una susceptibilidad paramagnética débil del gas de e^- conocida como **Paramagnetismo de Pauli**.
- Despreciamos la contribución orbital ($L=0$) $\Rightarrow g=2$ y asumimos que $\mu_e \sim \mu_B$.
- A $\vec{B} \neq 0$ el nº extra de e^- por unidad de volumen con espín up ($\Delta n \uparrow$) = al déficit de e^- con espín down ($\Delta n \downarrow$):

$$\Delta n \uparrow = \frac{D(\epsilon_F)}{2} \mu_B B \quad \Delta n \downarrow = \frac{D(\epsilon_F)}{2} \mu_B B$$

$$\Downarrow$$

$$M = (n_e \uparrow - n_e \downarrow) \mu_B = D(\epsilon_F) \mu_B^2 B$$

En el Paramagnetismo de Pauli, \vec{B} crea un μ_{atm} .



Sub-bandas up y down con y sin campo

PARAMAGNETISMO DE PAULI

- **Conclusión:** El efecto del campo magnético es desdoblar o desplazar las dos sub-bandas de energía up y down en la cantidad:

$$\Delta\varepsilon = 2\mu_B B$$

dando lugar a la aparición de una imanación y a una susceptibilidad paramagnética del gas de e^- “**Paramagnetismo de Pauli**”:

$$M = D(\varepsilon_F)\mu_B^2 B \rightarrow$$

$$\chi_P = \frac{M\mu_0}{B} = \mu_0\mu_B^2 D(\varepsilon_F)$$

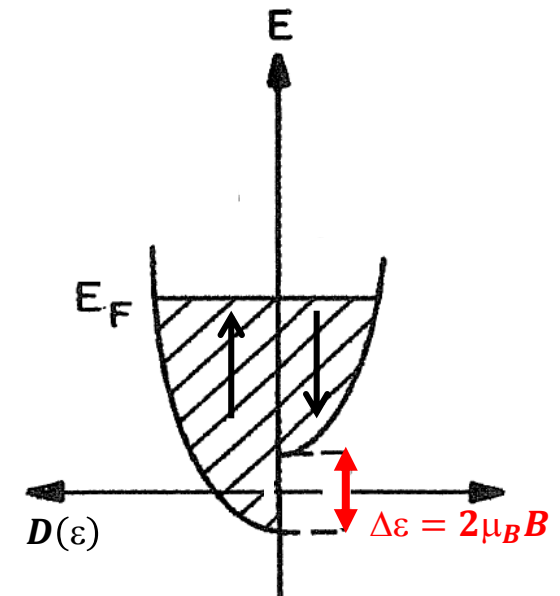
✓ χ_P aumenta con $D(\varepsilon_F)$

$$\leftarrow \text{---} D(\varepsilon_F) = \frac{3n_e}{2\varepsilon_F}$$

$$M = \frac{3n_e}{2\varepsilon_F}\mu_B^2 B \rightarrow$$

$$\chi_P = \frac{3n_e\mu_0\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \frac{3n_e\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F}$$

✓ χ_P es independiente de T



Con n_e : densidad de e^- de conducción.

$$(n_e = Z \frac{\rho N_A}{\rho_{atm}} ; Z: \text{valencia})$$

- ✓ $\chi_P \sim 10^{-5} - 10^{-6} \Rightarrow$ Efecto débil: sólo una pequeña fracción de átomos con energía cercana a ε_F es capaz de responder a un campo B.
- ✓ Las bandas estrechas tienden a tener χ_P mayores porque $D(\varepsilon_F)$ escala con la inversa de la anchura de la banda.

PARAMAGNETISMO DE PAULI

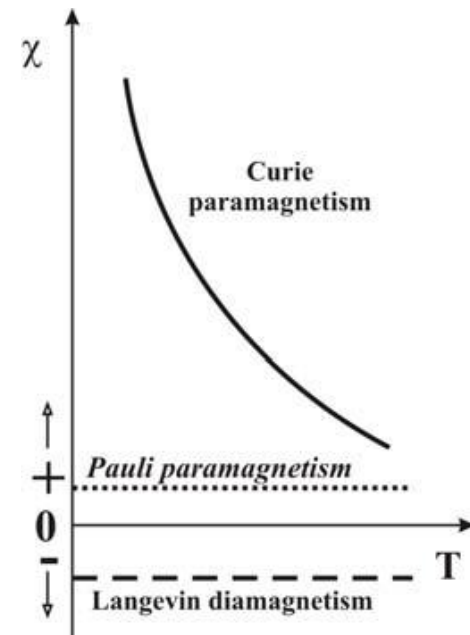
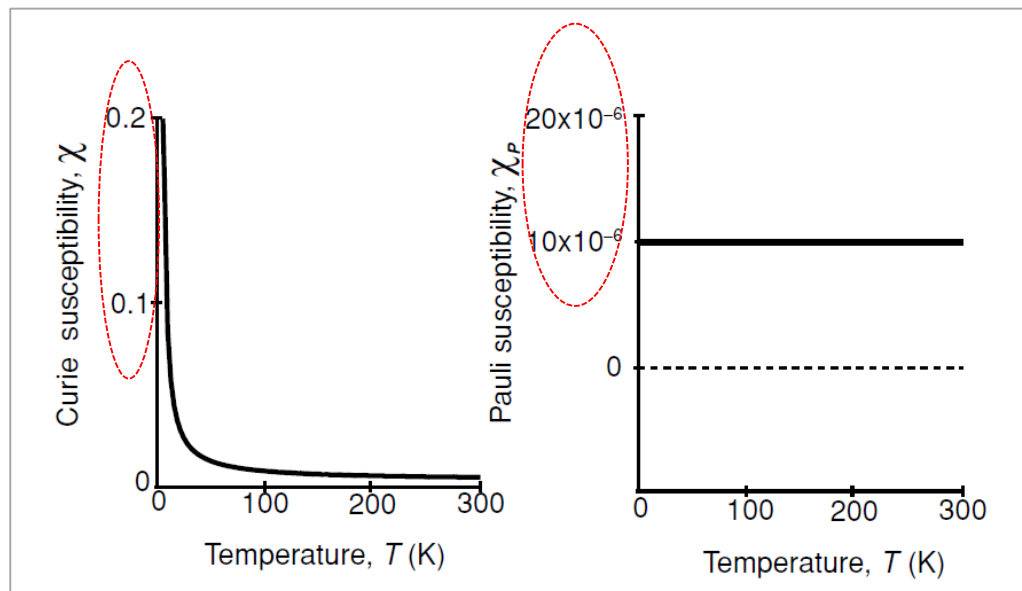
Metal	Electron concentration, in cm^{-3}	Radius ^a parameter r_s	Fermi wavevector, in cm^{-1}	Fermi velocity, in cm s^{-1}	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F = \epsilon_F/k_B$, in deg K
Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
Cd	9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

COMPARACIÓN PARAMAGNETISMO DE PAULI Y DE LANGEVIN

- Langevin (e^- localizados) $\rightarrow M_{loc}(T, B) = \frac{n\mu_{ef}^2 B}{3k_B T}$
- Pauli (e^- deslocalizados) $\rightarrow M_{desloc}(B) = \frac{3n_e\mu_B^2 B}{2k_B T_F}$
 - ✓ Independiente de T
 - ✓ $T_F \sim 10^4$ K

$$\frac{M_{loc}}{M_{desloc}} \sim \frac{T_F}{T}$$

$T_F \gg T \rightarrow$ Para metales a temperaturas ordinarias la contribución de los e^- de conducción es pequeña con respecto a los e^- ligados.

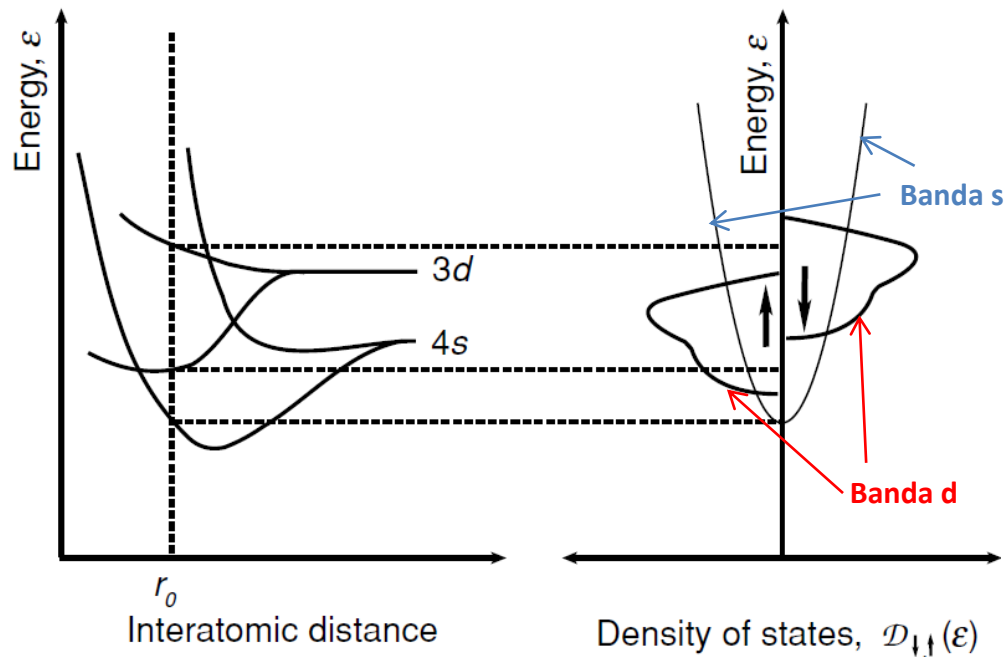


DESDOBLAMIENTO ESPONTÁNEO DE BANDAS: CRITERIO DE STONER

¿Es posible que las dos sub-bandas up y down no estén igualmente pobladas a $B=0$?



¿Es posible que exista imanación espontánea dada por $M_s = (n_{e\uparrow} - n_{e\downarrow}) \mu_B$ debido al desdoblamiento espontáneo en espín de las dos sub-bandas?



Desdoblamiento espontáneo de espín en la banda d para el espaciado interatómico r_0 (valor del equilibrio para el espaciado entre los átomos en el cristal.

DESDOBLAMIENTO ESPONTÁNEO DE BANDAS: CRITERIO DE STONER

Competición energética en el desdoblamiento espontáneo ($H_{apl}=0$) de sub-bandas:

- Disminución de la energía culombiana si los e^- rellenan primero los estados con espines paralelos (vestigio de las reglas de Hund intra-atómicas) \Rightarrow Energía de canje (culombiana) salvada con ordenamiento $\uparrow\uparrow$ de los espines.

Las interacciones de canje interatómicas

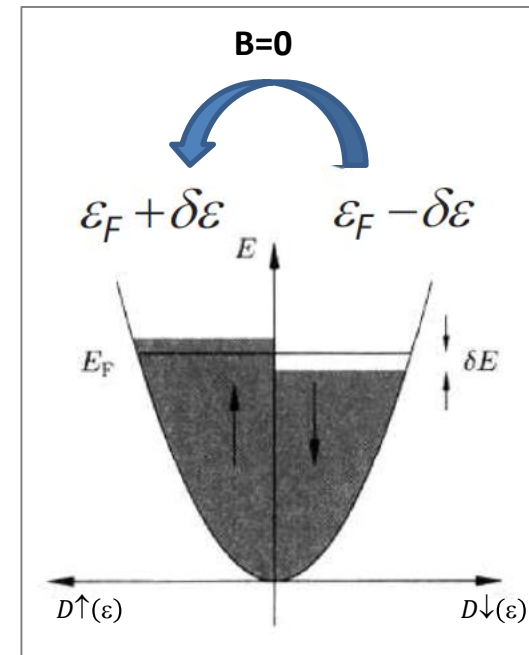
$\varepsilon_{ex}^i = -2J S_i \sum_j S_j$, producen el desplazamiento de la parte de la banda d con espín up con respecto a la parte de la banda d con espín down.

- Incremento de energía cinética que se deriva al poner los e^- en la banda con espín up debido a que en una banda los estados no están degenerados $\Rightarrow \exists$ un coste energético que tiende a minimizarse si los espines se emparejan $\uparrow\downarrow$.

El coste de energía cinética es \sim a la anchura de banda $\sim 1/D(\varepsilon_F)$

\Downarrow

El balance de las dos energías se puede calcular a través del producto: $J \cdot D(\varepsilon_F)$ y lleva a la formulación principio de Stoner para la aparición del ferromagnetismo.



DESDOBLAMIENTO ESPONTÁNEO DE BANDAS: CRITERIO DE STONER

El ferromagnetismo, o imanación espontánea, sucederá Si:

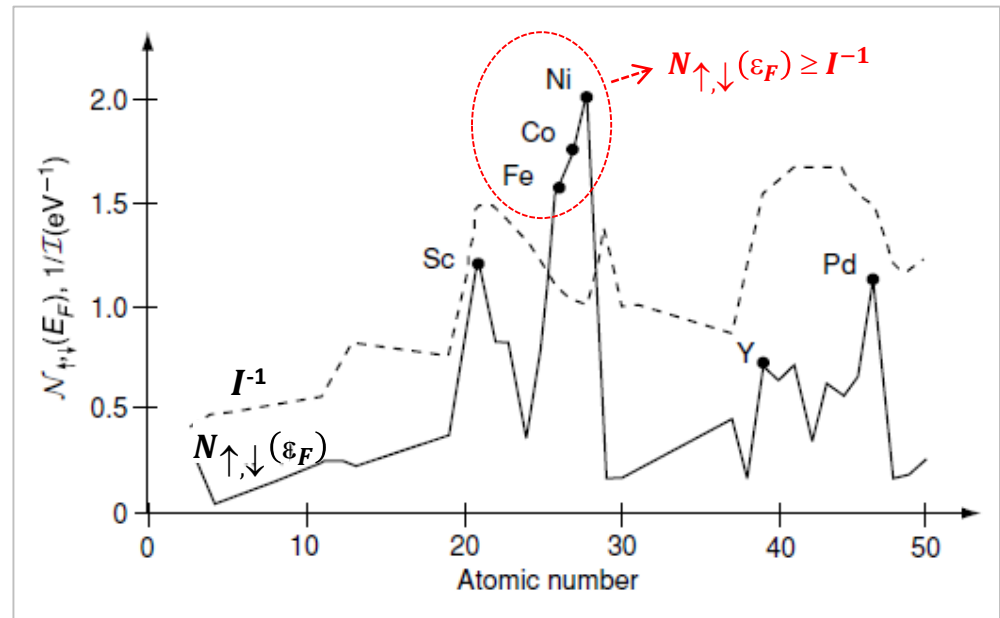


$$J \cdot D(\epsilon_F) \geq 1 \quad \Leftrightarrow \quad I \cdot N_{\uparrow, \downarrow}(\epsilon_F) \geq 1$$

Criterio de Stoner

Con I el **parámetro de canje de Stoner** ($I = 2n_e J$) y $N_{\uparrow, \downarrow}(\epsilon_F) = \frac{D(\epsilon_F)}{2n_e}$ la densidad de estados por átomo para cada estado de espín. $I \sim 1$ eV en materiales FM 3d.

- ✓ Si \exists una alta $D(\epsilon_F)$ y fuertes interacciones de canje (fuertes efectos de Coulomb) \Rightarrow se vuelve energéticamente favorable para la banda desdoblarse y el metal se vuelve espontáneamente FM.
- ✓ Si existe FM espontáneo, las bandas con espín \uparrow y espín \downarrow han de estar desdobladas a $H_{apl} = 0$ en una energía Δ , donde Δ es el **desdoblamiento de canje**.



En el FM de bandas, M es debida al desdoblamiento espontáneo en espín de las sub-bandas.

FERROMAGNETISMO DE BANDAS: VALOR DEL μ_{atm}

El valor de $\mu_{sat,Fe} = 2,2\mu_B$ no se explica en el marco de los átomos con momentos localizados \Rightarrow es una fuerte evidencia del FM de bandas o itinerante en el cual la imanación es debida al desdoblamiento espontáneo en espín de las bandas.

✓ **Ion libre Fe^{2+} :** (Ar) $3d^6 4s^2 \rightarrow 4 e^-$ desapareados $\Rightarrow \mu_{z,max} = 4\mu_B$ ($\mu_{exp} = 2,2\mu_B$)

✓ **Ion Fe^{2+} en el sólido (Fe metálico con estructura bcc (α -Fe)):**

- Bandas 4s y 3d solapadas \Rightarrow Tiene lugar una transferencia de carga desde 4s \rightarrow 3d.



Medidas de transporte $\Rightarrow 4s^{0,6} \Rightarrow 3d^{7,4}$

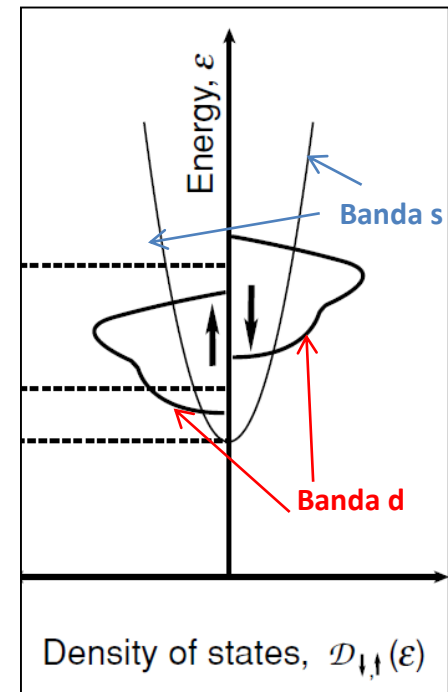
- La banda estrecha 3d tiene una tendencia a desdoblarse espontáneamente para formar un estado FM a $T < T_C$.



$3d^{\uparrow 4.8} \quad 3d^{\downarrow 2.6}$



$$\mu_{atm} = (4.8\uparrow - 2.6\downarrow)\mu_B = 2,2\mu_B$$



Banda ancha 4s (baja $D(E)$) y banda estrecha 3d (alta $D(E)$).

FERROMAGNETISMO DE BANDAS: VALOR DEL μ_{atm}

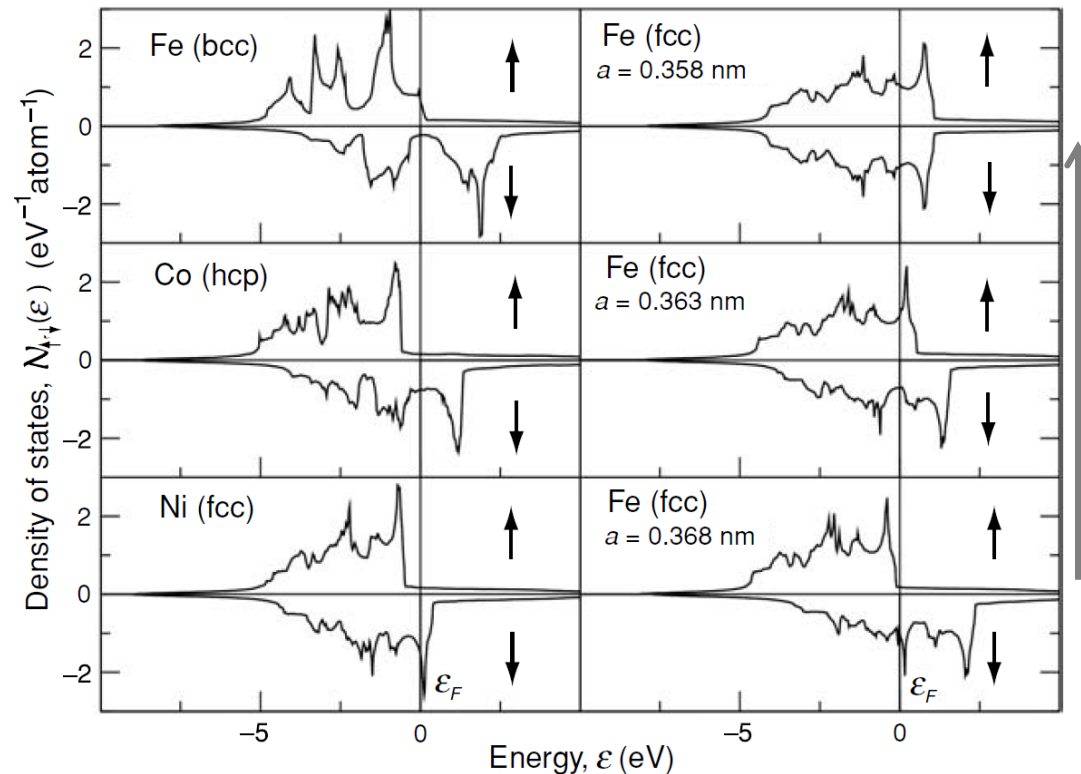
La naturaleza del enlace químico, y por tanto el carácter del magnetismo, depende críticamente de la estructura del cristal y de su composición.

Table 3.5. Atomic moments of iron in different crystalline environments, in units of μ_B

γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe	YFe ₂	γ -Fe	YFe ₂ Si ₂	FeS ₂
Ferrimagnet 5.0	Ferromagnet 2.2	Ferromagnet 1.45	Antiferromagnet unstable	Pauli paramagnet 0	Diamagnet 0

Figure 5.15

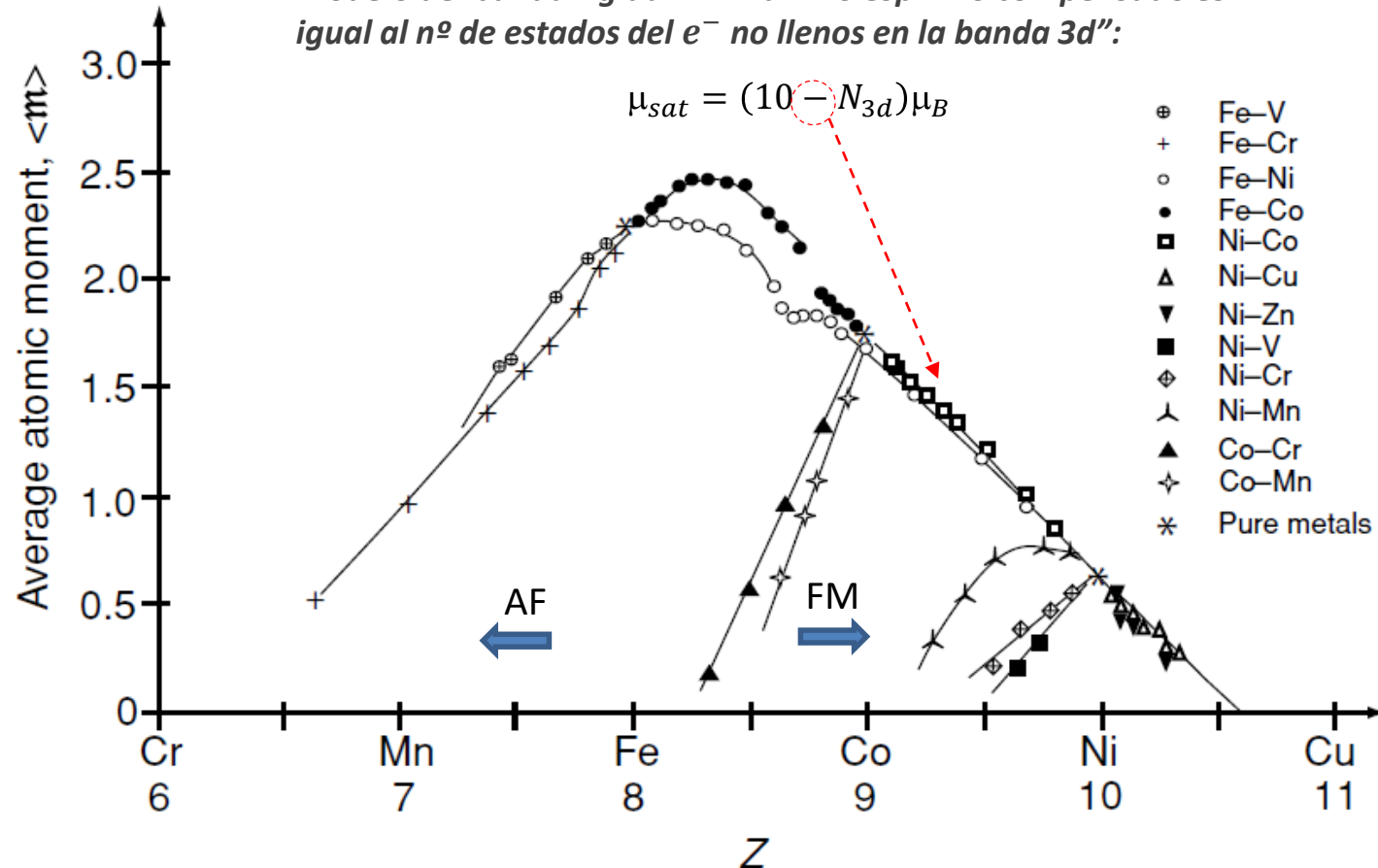
Densities of states for some elements in the ferromagnetic state. Fe is a weak ferromagnet, Co and Ni are strong. Results for γ -Fe with different lattice parameters illustrate the sensitivity of the Fe moment to lattice parameter in a dense-packed structure. (Calculations courtesy of Ivan Rungger.)



Se comprime la red \Rightarrow el momento desaparece

FERROMAGNETISMO DE ALEACIONES

Modelo de banda rígida: “El máximo espín no compensado es igual al nº de estados del e^- no llenos en la banda 3d”:



Curva de Slater-Pauling: momento magnético atómico promedio vs Z (el nº de electrones 3d+4s)

FERROMAGNETISMO DE BANDAS: VALOR DEL μ_{atm}

Conclusión: ¿Qué criterios se deben satisfacer para la existencia de FM en metales?

1. Los e^- responsables tienen que estar en una banda parcialmente llena con el fin de que haya niveles de energía vacantes disponibles para que los e^- con espines desapareados se muevan a ellos.



Los e^- del núcleo interior del átomo quedan descartados

2. La densidad de niveles en la banda tiene que ser alta, para que el incremento de la energía causado por el alineamiento de los espines sea pequeño.

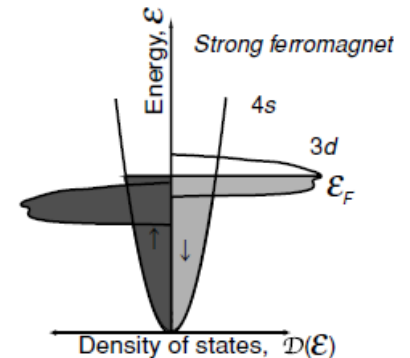
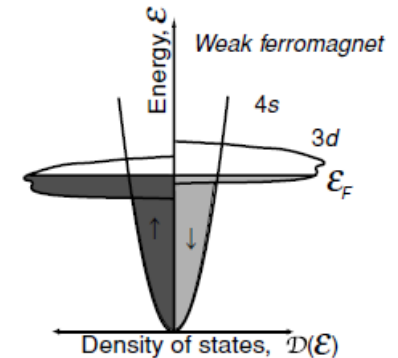


Los e^- de la banda de valencia (baja densidad) quedan descartados.

3. Los átomos tienen que estar separados a la distancia adecuada para que la fuerza de canje consiga que los espines de los $e^- d$ en un átomo se alineen con los espines de los átomos vecinos.



De todos los elementos de transición que cumplen 1 y 2 solo el Fe, Co y Ni cumplen 3.



Schematic densities of states for a strong and a weak ferromagnet. The $3d^{\uparrow}$ -band is full for the strong ferromagnet.

Ferromagnetismo fuerte y débil

Si el desdoblamiento es suficiente como para que la sub-banda d^{\uparrow} se encuentre completamente debajo de ϵ_F , tendremos un **FM fuerte**. De otra manera tendremos un **FM débil**. Fe es FM débil y Co y Ni fuertes.