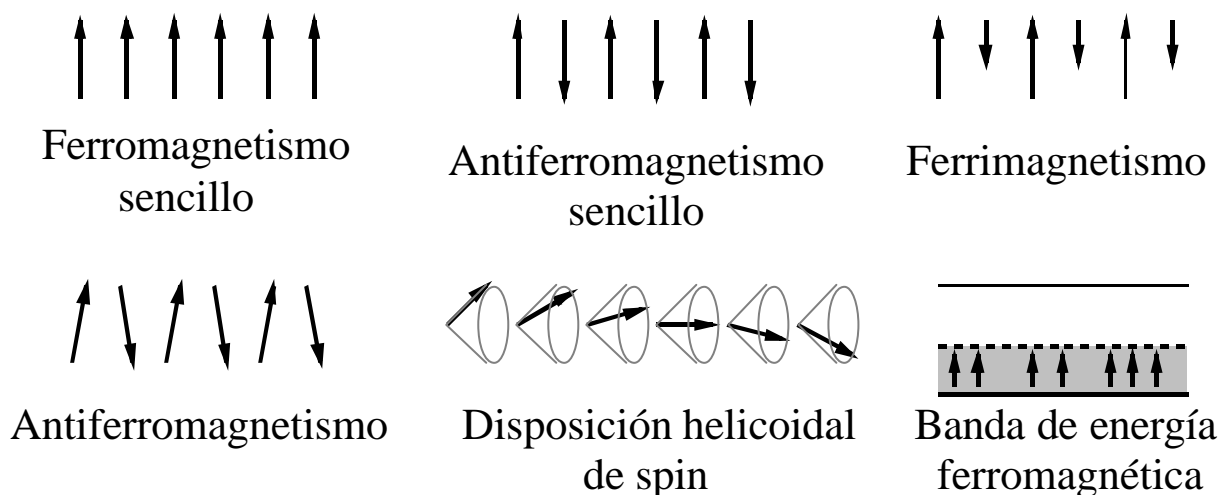


3. Ferromagnetismo: fundamentos físicos

- 3.1 Orden ferromagnético.
 - 3.2 Orden ferrimagnético
 - 3.3 Orden antiferromagnético.
-

Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos presentan un momento dipolar magnético espontaneo en ausencia de campo magnético aplicado observándose este fenómeno solo por debajo de una temperatura dada. Su comportamiento es, por ello, distinto al de los materiales paramagnéticos, cuyos dipolos elementales han de ser orientados por una campo magnético para exhibir momento magnético.

Los fenómenos que se tratarán en este capítulo son debidos a interacciones de naturaleza cuántica entre iones magnéticos. Estas interacciones son lo suficientemente fuertes como para producir el alineamiento mutuo de los momentos magnéticos. La interacción alineadora entre iones magnéticos sólo será importante si es grande comparada con los mecanismos que pueden alterar la ordenación, especialmente la energía térmica vibracional que naturalmente tenderá a desordenar el material. Los tipos de ordenaciones de spins electrónicos que dan lugar a un momento magnético espontáneo (excepto en el caso del antiferromagnético simple) son los siguientes



3.1 Orden ferromagnético

3.1.1 Observaciones experimentales

Las principales observaciones experimentales asociadas a los materiales ferromagnéticos son las siguientes:

a) En los materiales ferromagnéticos se observa una imanación espontánea \mathbf{M}_s en ausencia de campo magnético externo.

b) La imanación espontánea varía con la temperatura alcanzando un máximo para $T=0$ K y presentando una disminución continua al aumentar la temperatura hasta caer a 0 para una temperatura T_c denominada temperatura de Curie ferromagnética.

c) Para $T > T_c$ el material experimenta una transición de fase ferromagnética-paramagnética con una susceptibilidad en la fase paramagnética dada por la relación

$$c = \frac{C}{(T - T_c)}$$

modificación de la ley de Curie para materiales paramagnéticos en la cual χ no está definida para $T < T_c$ donde el material presenta imanación espontánea.

d) Un material ferromagnético no tiene una imanación espontánea en la misma dirección a lo largo de todo su volumen sino que presenta regiones más pequeñas de imanación de dirección uniforme llamadas dominios magnéticos con orientación al azar unas respecto a otras.

e) Los únicos elementos ferromagnéticos son: hierro (Fe), cobalto (Co), Níquel (Ni), gadolinio (Gd) y disprosio (Dy).

3.1.2 Aproximación del campo medio

Consideramos un material paramagnético con N iones de spin S donde aceptamos el siguiente postulado: para que un material sea ferromagnético, es decir, presente un momento dipolar magnético en ausencia de campo, ha de existir una interacción interna que tienda a alinear paralelamente los momentos magnéticos. Esta interacción **se denomina campo de canje** B_E o campo de Weiss (el subíndice E procede del inglés *exchange*). El movimiento térmico es contrario a la tendencia alineadora del campo de canje y por ello a temperaturas elevadas se destruye el ordenamiento de los spins y desaparece el ferromagnetismo.

Asumimos que \vec{B}_E es proporcional a la imanación \vec{M} en equilibrio térmico a la temperatura T . Si hay dominios magnéticos, fenómeno posteriormente analizado, \vec{M}

se refiere a la imanación dentro de un dominio. En la **aproximación del campo medio** se considera que cada átomo magnético está sometido a un campo \vec{B}_E proporcional a la imanación

$$\vec{B}_E = I\vec{M} \quad [3.1]$$

con I constante independiente de T .

Es decir, se asume que cada átomo siente la imanación media de los otros spins en forma de un campo \vec{B}_E ; veremos como en realidad sólo interacciona con sus vecinos próximos, pero se trata de una simplificación conveniente para una 1ª aproximación. La **temperatura de Curie** T_C es la temperatura por encima de la cual desaparece la imanación espontánea:

$$\begin{aligned} T < T_C &\rightarrow \text{fase ordenada ferromagnética,} \\ T > T_C &\rightarrow \text{fase paramagnética desordenada.} \end{aligned}$$

Analizemos la relación entre T_C y I considerando en la fase paramagnética un campo aplicado B_a que originará una imanación finita \vec{M} . A su vez, y aceptada la aproximación del campo medio, esta imanación provocará un campo finito de canje B_E . Siendo c_P la susceptibilidad paramagnética tenemos

$$m_0 M = c_P (B_a + B_E) \quad [3.2]$$

Si el material está en fase paramagnética, su susceptibilidad viene dada por la ley de Curie $\chi_P = C/T$ con C = constante de Curie y tenemos $m_0 MT = C(B_a + IM)$.

Por tanto la susceptibilidad de este material es igual a

$$c = \frac{m_0 M}{B_a} = \frac{C}{(T - CI/m_0)} \quad [3.3]$$

presentando la susceptibilidad una singularidad en $T_c = C\lambda/m_0$. A esta temperatura y por debajo existe imanación espontánea y $c \rightarrow \infty$. La ecuación [3.3] y [3.4] se conocen como **ley de Curie-Weiss**:

$$c = \frac{C}{(T - T_c)} \quad [3.4]$$

con $T_c = C\lambda/m_0$. La expresión [3.4] reproduce la variación experimental observada de la susceptibilidad en la región paramagnética por encima de T_c en materiales ferromagnéticos

Para temperaturas próximas a T_c , los resultados experimentales, figura 3.1, muestran una dependencia de la susceptibilidad con la temperatura de la forma

$$c \propto \frac{1}{(T - T_c)^{1,33}} \quad [3.5]$$

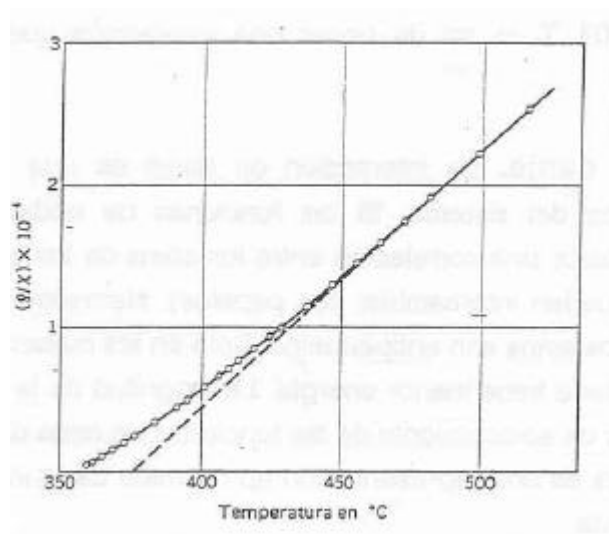


Figura 3.1. Recíproca de la susceptibilidad por gr de Ni cerca de T_c

De hecho, experimentalmente se tiene que cuando $T \rightarrow T_c$ para $T > T_c$, la susceptibilidad $c \approx (T - T_c)^{-\gamma}$ y para $T < T_c$ la imanación $M_s \approx (T_c - T)^{\beta}$ tal y como se observa en la tabla 3.1, En la aproximación del campo medio $\gamma = 1$ y $\beta = 0,5$.

Tabla 3.1. Exponentes experimentales γ y β para ferromagnéticos en el punto crítico:

	γ	β	$T_c (^{\circ}\text{K})$
Fe	$1,33 \pm 0,015$	$0,34 \pm 0,04$	1043
Co	$1,21 \pm 0,04$	—	1388
Ni	$1,35 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,07$	627,2
Gd	$1,3 \pm 0,1$	—	292,5
CrO ₂	$1,63 \pm 0,02$	—	386,5
CrBr ₂	$1,22 \pm 0,02$	$0,368 \pm 0,005$	32,56
EuS	—	$0,33 \pm 0,015$	16,50

De [3.4] y de la definición de constante de Curie obtenemos la relación entre T_C y I

$$I = \frac{m_0 T_C}{C} = \frac{3k_B T_C}{Ng^2 S(S+1) m_B^2} \quad [3.6]$$

Para el Fe tenemos $T_C \approx 1000^\circ\text{K}$, $g \approx 2$, $S \approx 1$. Esto implica que $\lambda \approx 5 \times 10^{-4} \text{ kg m C}^2$ y para la imanación espontanea del Fe, $M_s \approx 1,7 \times 10^6 \text{ A/m}$, el campo de canje es igual a $B_E \approx \lambda M \approx (5 \times 10^{-4})(1,7 \times 10^6) \approx 10^3 \text{ T}$. El campo de canje B_E en el Fe es mucho más fuerte que el campo real debido a los otros iones magnéticos del cristal. El campo que origina un ion magnético en un nudo próximo de la red es $\approx m_0 m_B / 4\pi a^3 \approx 0.03 \text{ T}$. La energía magnética de interacción entre los dos dipolos magnéticos será $E \approx m_0 m_B^2 / 2\pi a^3 \approx 3.1 \times 10^{-24} \text{ J}$; esta energía magnética es equivalente a una temperatura $T = E/k = 0,22 \text{ K}$. Por tanto no podemos acudir a la existencia de un campo magnético interno para explicar el orden ferromagnético.

Estas consideraciones implican que debe de existir una interacción no clásica entre momentos magnéticos dentro del cristal que justifique la existencia del orden magnético.

3.1.3 Interacción de canje

La interacción de canje es una consecuencia de la naturaleza cuántica del sistema. Si las funciones de onda de dos átomos se solapan, deberá existir una correlación entre los spins de los electrones de los dos átomos ya que pueden intercambiar sus papeles. Normalmente, el sistema tiene menor energía si los spins son antiparalelos. Sólo en los materiales ferromagnéticos la orientación paralela tiene menor energía. La magnitud de la interacción de canje depende del grado de solapamiento de las funciones de onda de los electrones. El campo de Weiss es una representación clásica aproximada de la interacción de canje en la mecánica cuántica.

Se demuestra que la energía de interacción de canje de 2 átomos i, j de spins \vec{S}_i, \vec{S}_j contiene un término

$$U_{ij} = -2J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad [3.7]$$

con J definida como la integral de canje y relacionada con el solapamiento de funciones de onda de los átomos i y j . En los átomos de Fe, Co y Ni, la integral de

canje tiene un valor positivo. Para que la integral de canje J tenga un valor positivo y de lugar, por ello, a una alineación de spins $\uparrow\uparrow$, la relación entre el espaciado atómico y el diámetro del orbital $3d$ debe estar en el rango entre 1,4 a 2,7 como muestra la figura 3.2

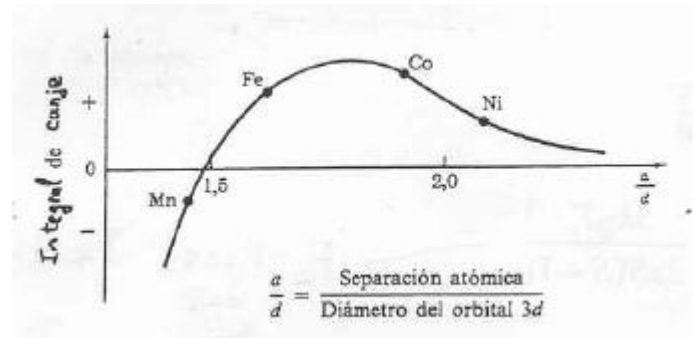


Figura 3.2. Valor de la integral de canje en función de la razón a/d

Así se entiende que el Fe, Co y Ni sean ferromagnéticos, mientras que el Mn y el Cr son antiferromagnéticos. La ecuación [3.7] recibe el nombre de **modelo de Heisenberg**. La distribución de carga de un sistema de 2 spins depende de que estos sean $\uparrow\uparrow$ ó $\uparrow\downarrow$, ya que el principio de Pauli excluye que 2 electrones con el mismo spin ocupen el mismo lugar al mismo tiempo, pero no excluye 2 electrones con spin opuesto, es decir, la energía electrostática de un sistema depende de la orientación relativa de los spins. La diferencia de energía entre un sistema con spins $\uparrow\uparrow$ ó $\uparrow\downarrow$ define la **energía de canje**.

Busquemos ahora la relación aproximada entre la integral de canje J y la temperatura de Curie T_C . Supongamos que el átomo considerado tiene z vecinos más próximos conectados con el átomo central por la interacción J . Para vecinos más distantes tomamos $J = 0$. La energía necesaria para invertir el spin del átomo considerado en presencia de los demás spins, despreciando las componentes de \vec{S} perpendiculares a la imanación media, es

$$U = 4JzS^2 = 2mB_E = 2m(\lambda M_s) = 2m(\lambda mN) \quad [3.8]$$

con S : valor medio de \vec{S} en la dirección paralela a la de la imanación,
 N : densidad atómica
 m : momento magnético medio de un spin = $g m_B S$

y despejando λ

$$I = \frac{2Jz}{Ng^2\mu_B^2} \quad [3.9]$$

que, junto a la ecuación [3.6], nos da el valor para la integral de canje J

$$J = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)} \quad [3.10]$$

Para el Fe ($S=1$, $z(\text{BCC})=8$ y $T_c=1043$ K), $J \approx 0,02$ eV valor comparable con la energía térmica a temperatura ambiente igual a $0,026$ eV. Mejores aproximaciones dan resultados algo diferentes.

3.1.4 Influencia de la temperatura en la saturación magnética

Se puede utilizar la aproximación del campo medio también por debajo de T_c para encontrar la dependencia de la imanación con la temperatura. Procedemos igual que para materiales paramagnéticos, pero utilizando la expresión completa de la imanación dada en el capítulo 2, en vez de ley de Curie ($\mu_B \ll k_B T$) dado que el campo de canje es muy alto.

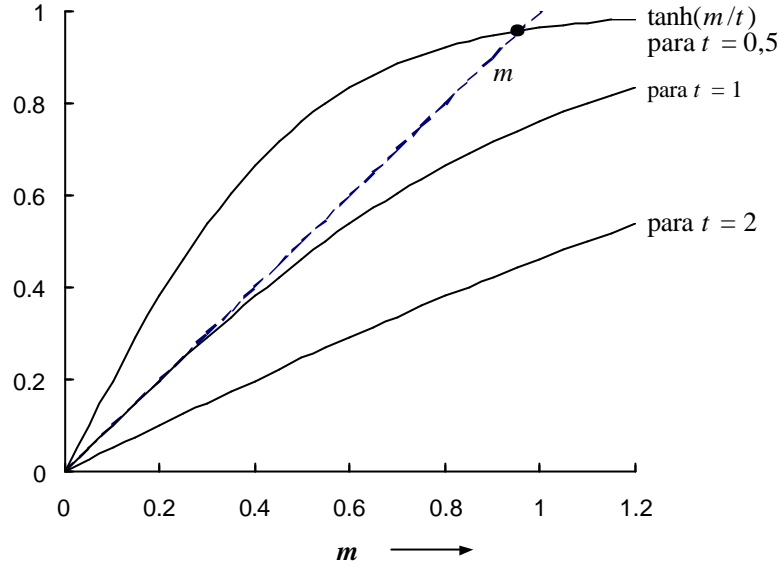
Para spin $1/2$ $M = N\mu \tanh(\mu B/k_B T)$, ecuación [2.20]. Si despreciamos el campo magnético externo, siempre mucho menor que el campo de canje que es del orden de 1000 T, y reemplazamos B por $B_E = \lambda M$ tenemos

$$M = N\mu \tanh (\mu \lambda M/k_B T) \quad [3.11]$$

Esta ecuación admite soluciones de M distintas de cero en el rango de temperaturas entre T y T_c . Si expresamos la ecuación [3.11] en función de la imanación reducida $m \equiv M/N\mu = M(T)/M(0)$ y la temperatura reducida $t \equiv k_B T/N\mu^2 \lambda = T/T_c$

$$m = \tanh (m/t) \quad [3.12]$$

Representando los dos miembros de la ecuación [3.12] por separado como funciones de m obtenemos la siguiente gráfica



La intersección de las dos curvas nos da el valor de m a la temperatura que nos interesa. Cuando $t \rightarrow 0 \Rightarrow m \rightarrow 1$ y a la temperatura crítica, $t = 1$, tenemos que $T_C = N\mu^2 / k_B$ que concuerda con [3.6] para $S = 1/2$. Las curvas obtenidas de esta manera reproducen aproximadamente los resultados experimentales, figura 3.3.

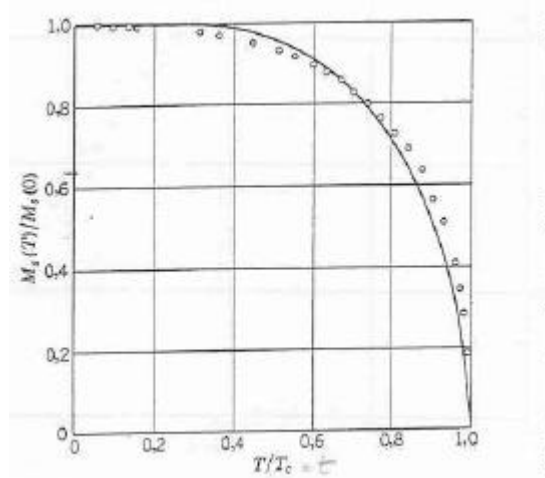


Figura 3.3. Imanación de saturación del Ni en función de la temperatura. La curva teórica viene dada por la aproximación del campo medio para $S = 1/2$.

Al aumentar T la imanación disminuye suavemente hasta cero para $T = T_C$ demostrando que la transición ferromagnético-paramagnético es una **transición de 2º orden**.

La teoría del campo medio no describe bien la variación de M a temperaturas muy bajas donde $m \approx 1$ y $T \ll T_C$, es decir $m \gg t$; desarrollando la tangh

$$m = \tanh(m/t) \cong 1 - 2e^{-2m/t} \quad [3.13]$$

Considerando la desviación de la imanación $\Delta M = M(0) - M(T)$, y teniendo en cuenta que a estas bajas temperaturas $m \approx 1$, la ecuación [3.13] se transforma en

$$\Delta M \cong 2N\mathbf{m} \exp(-2I N \mathbf{m}^2 / k_B T) = 2M(0) \exp(-2T_c / T) \quad [3.14]$$

dado que el argumento de la exponencial en la ecuación [3.14] es igual a

$$2I N \mathbf{m}^2 / k_B T = 2 T_c / T$$

Esto implica que, por ejemplo, para $T = 0,1T_c$, $\Delta M/M(0) \gg 4 \times 10^{-9}$. En cambio, los resultados experimentales demuestran que la variación de ΔM con T a bajas temperaturas es mucho más rápida que la predicha por [3.14]. En el caso del Ni se observa que en $T = 0,1T_c$, $\Delta M/M(0) \approx 2 \times 10^{-3}$

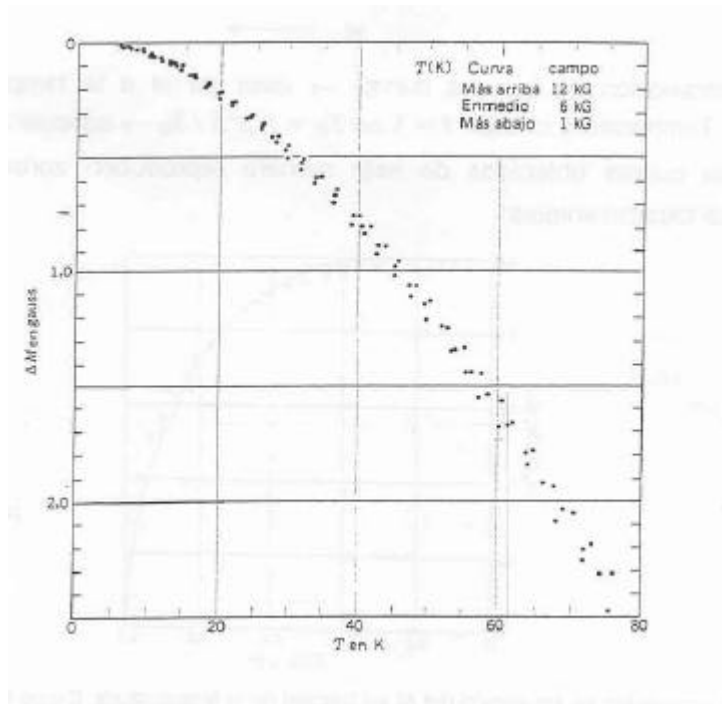


Figura 3.4. Disminución con $T^{3/2}$ de la imanación del Ni con la temperatura

Experimentalmente se observa que el término principal de ΔM para bajas temperaturas es de la forma

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = AT^{3/2} \quad [3.15]$$

con A una constante que vale $7,5 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ para el Ni y $3,4 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ para el Fe. La explicación de esta desviación entre teoría [3.14] y experimento [3.15] y figura 3.4 vendrá dada por la teoría de las ondas de spin.

3.1.5 Imanación de saturación en el cero absoluto.

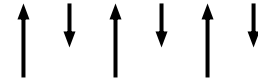
En la tabla 3.2 se incluyen valores representativos para algunos materiales ferro-ferrimagnéticos de la imanación de saturación M_s a temperatura ambiente y 0 K, la temperatura ferromagnética de Curie T_C , y el número efectivo de magnetones, n_B , definido como $M_s(0) = n_B N m_B$ donde N es el número de átomos ó moléculas por unidad de volumen. Resaltar que no se debe confundir n_B con el n° efectivo de magnetones paramagnéticos, p .

Tabla 3.2. Cristales ferro-ferrimagnéticos

Sustancia	Imanación de saturación		$n_B(0\text{ K})$ por molécula	Temperatura de Curie en K
	$M_s/10^7\text{ A/m}$			
	Temp. amb.	0 K		
Fe	0.1707	0,174	2,22	1043
Co	0,14	0,1446	1,72	1368
Ni	0,0485	0,051	0,606	627
Gd	-	0,206	7,63	292
Dy	-	0,292	10,2	88
MnAs	0,067	0,087	3,4	318
MnBi	0,062	0,068	3,52	630
MnSb	0,071	-	3,5	587
CrO ₂	0,0515	-	2,03	386
MnOFe ₂ O ₃	0,041	-	5,0	573
FeOFe ₂ O ₃	0,048	-	4,1	858
NiOFe ₂ O ₃	0,027	-	2,4	858
CuOFe ₂ O ₃	0,0135	-	1,3	728
MgOFe ₂ O ₃	0,011	-	1,1	713
EuO	-	0,192	6,8	69
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	0,013	0,02	5,0	560

Se observa que n_B no siempre presenta valores enteros como cabría esperar en, por ejemplo, los metales que presentan bloqueo del momento angular y $n_B = gS$, número siempre entero. Además se observa que el valor n_B no coincide con el deducido de la estructura electrónica del átomo. Asumiendo bloqueo del momento angular queda que la imanación es $M_s(0) = g m_B S N$ y por ejemplo para el caso del Fe, con estructura electrónica $[3d^6 4s^2]$, el $S(\text{teórico})=2$ y en cambio $n_B \approx 2$ que corresponde a $S(\text{experimental}) \approx 1$.

Entre las posibles causas de este fenómeno caben apuntar la interacción spin-órbita que añade o resta una parte del momento magnético orbital, la imanación local de los electrones de conducción alrededor de un ion paramagnético ó el agrupamiento de los spins en un cristal ferrimagnético. si por cada átomo con spin $-S$ hay dos átomos con spin $+S$, el spin promedio es $\frac{1}{3}S$



El modelo más apropiado para describir el ferromagnetismo de los metales de transición Fe, Co, Ni es el modelo de bandas de electrones itinerantes. Consideremos por ejemplo el Cu metálico $[3d^{10}4s]$ en donde bs 11 electrones de sus capas más externas se reparten en promedio en el material de acuerdo a la figura 3.5. El Cu no es ferromagnético, ya que las dos subbandas $3d\uparrow$ y $3d\downarrow$ están llenas.

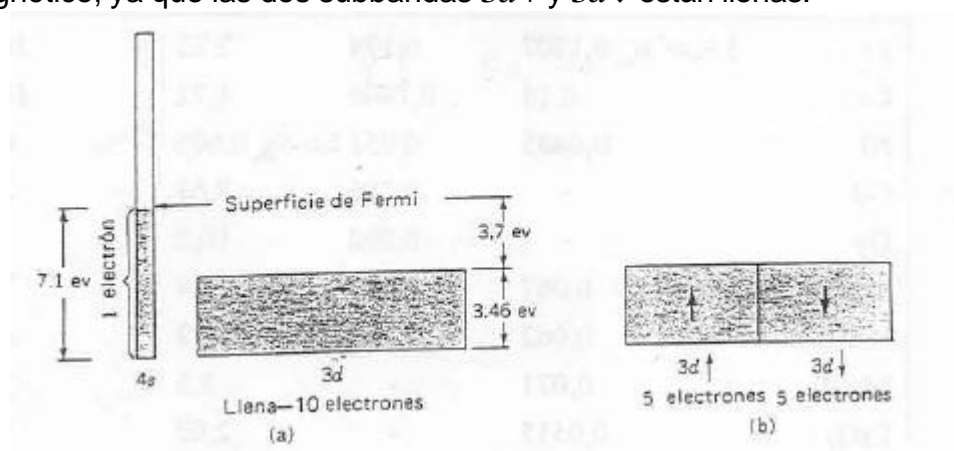


Figura 3.5. Esquema de las bandas 4s y 3d en el Cu metálico

El Ni $[3d^8 4s^2]$, con un electrón menos que el Cu en sus capas más externas, puede tener un estado vacante en la banda $3d$. Los 10 electrones de la capa externa, como media en el conjunto del metal, y debido a la itinerancia de los electrones, ocupan en el esquema de bandas y según la temperatura:

- A $T > T_c$ tenemos según este modelo $2 \times 4,73 = 9,46$ electrones ($2 \times 0,27 = 0,54$ huecos) en la banda $3d$ y 0,46 electrones en la $4s$. El momento magnético resultante de la banda d igual a 0 ya que tenemos igual número de huecos en las bandas $3d\uparrow$ y $3d\downarrow$.
- A $T = 0$ el Ni es ferromagnético, con $n_B = 0,6$ magnetones de Bohr por átomo. La razón es que la banda $3d\uparrow$, debida a la interacción de canje está llena y la banda $3d\downarrow$ contiene 4,46 electrones y 0,54 huecos dando lugar a un momento magnético resultante de $0,54 m_B$. Teniendo en cuenta la contribución del movimiento orbital de los electrones al momento magnético se obtiene un n_B cercano a 0,6.

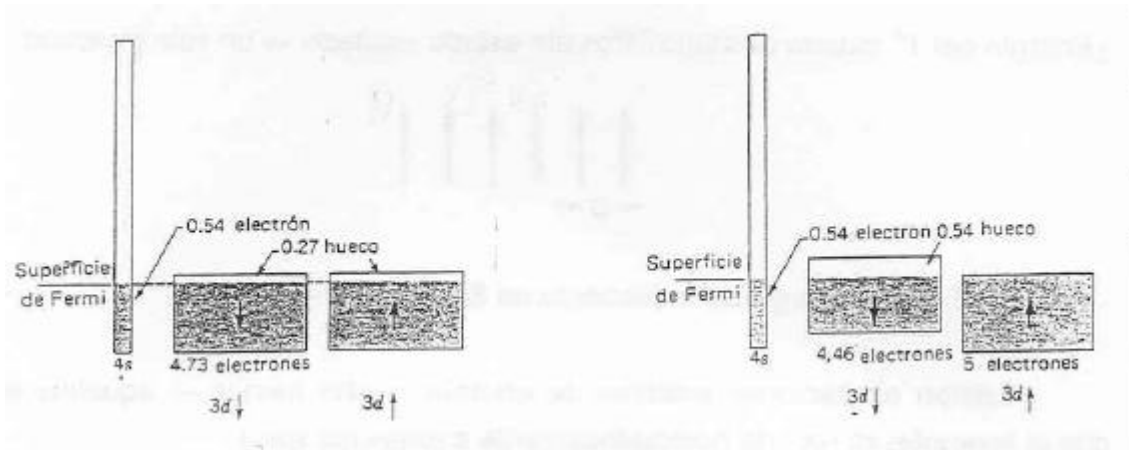


Figura 3.6

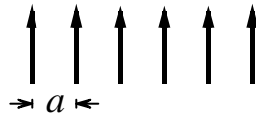
a) Esquema de bandas del Ni para $T > T_c$

b) Bandas del Ni a $T = 0$

Lo únicos aislantes ferromagnéticos sencillos cuyos spins sean todos paralelos en el estado fundamental hasta ahora conocidos son el CrBr_3 , EuO y EuS .

3.1.6 Ondas de spin o magnones

Un ferromagnético simple en su estado fundamental tendrá todos los spins paralelos como se muestra en el esquema



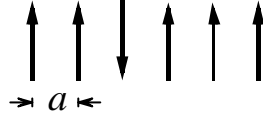
Supongamos N spins de valor S cada uno en una línea o anillo, spin total NS , separados una distancia a y acoplados con vecinos más próximos por la interacción de Heisenberg

$$U = -2J \sum_{p=1}^N \vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1} \quad [3.16]$$

J : integral de canje

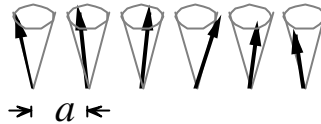
$\hbar \vec{S}_p$: Momento angular de spin en lugar p

Si consideramos los spins \vec{S}_p como vectores clásicos, en el estado fundamental $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1} = \vec{S}^2$. La energía del estado fundamental será $U_0 = -2NJS^2$. El 1º estado excitado consistirá en la inversión de un spin como se muestra en el esquema

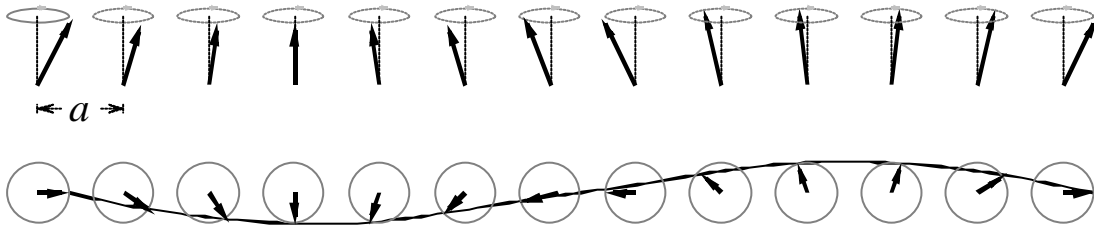


y según [3.16] la energía se incrementa en $8JS^2 \Rightarrow U = U_0 + 8JS^2$

Existen excitaciones posibles de energía mucho menor que son aquellas en las que la inversión se reparte homogéneamente a todos los spins



Las excitaciones elementales de un sistema de spins tienen carácter ondulatorio dando lugar a **ondas de spin** o **magnones** (en analogía a las vibraciones de las redes o fonones)



Por tanto un magnón es una onda de spin cuantizada de tal forma que por cada magnón disminuye en una unidad el spin total del sistema de N spins pasando de NS a $NS - \sum n_k$ siendo $\sum n_k$ el número total de magnones. La orientación de los spins oscila periódicamente con respecto a la red y visto desde arriba se aprecia la longitud de onda asociada a la onda de spin

Busquemos las ecuaciones que rigen esta onda de spin y la relación de dispersión, que liga frecuencia y longitud de onda, de los magnones (deducción clásica). Los términos de [3.16] que engloban el spin p -ésimo son

$$U_p = -2J\vec{S}_p \cdot (\vec{S}_{p+1} + \vec{S}_{p-1}) \quad [3.17]$$

El momento magnético en el lugar p es $\vec{m}_p = -g\vec{m}_B\vec{S}_p$, que sustituido en [3.17] da lugar a

$$U_p = -\vec{\mu}_p \cdot [(-2J/g\vec{m}_B)(\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})] \quad [3.18]$$

La ecuación 3.18 es de la forma $-\vec{\mu}_p \cdot \vec{B}_p \Rightarrow$ campo magnético efectivo o campo de canje que actúa sobre spin p -ésimo:

$$\vec{B}_p = (-2J / g\mathbf{m}_B)(\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}) \quad [3.19]$$

Según la mecánica clásica, la derivada con respecto al tiempo del momento angular, $\hbar\vec{S}_p$, es igual al momento de giro que actúa sobre el spin, $\vec{\mu}_p \times \vec{B}_p$:

$$\hbar \frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_p \times \vec{B}_p \quad [3.20]$$

$$\text{ó} \quad \frac{d\vec{S}_p}{dt} = \left(-\frac{g\mathbf{m}_B}{\hbar} \right) \vec{S}_p \times \vec{B}_p = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1}) \quad [3.21]$$

En coordenadas cartesianas:

$$\frac{dS_p^x}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (S_p^y (S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z (S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)) \quad [3.22]$$

(análogamente dS_p^y/dt y dS_p^z/dt). Ecuaciones no lineales, ya que contienen productos de componentes de spin. Si la amplitud de la excitación es pequeña (es decir, si $S_p^x, S_p^y \ll S$) se puede linealizar aproximadamente el sistema de ecuaciones tomando $S_p^z = S$ y despreciando los términos que contienen el producto de S_p^x y S_p^y y las ecuaciones linealizadas quedan

$$\begin{aligned} \frac{dS_p^x}{dt} &= (2JS/\hbar)(2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y) \\ \frac{dS_p^y}{dt} &= -(2JS/\hbar)(2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x) \\ \frac{dS_p^z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad [3.23]$$

En analogía con fonones, buscamos soluciones en forma de ondas no estacionarias:

$$S_p^x = u \exp[i(pka - \mathbf{w}t)] \quad S_p^y = \mathbf{u} \exp[i(pka - \mathbf{w}t)] \quad [3.24]$$

con u, \mathbf{u} : constantes, p : entero y a : constante de la red.

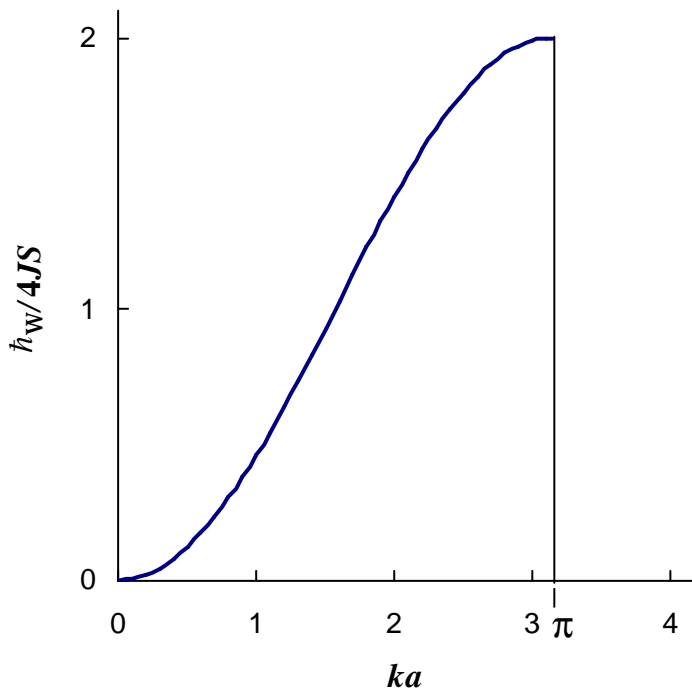
Sustituyendo en 3.23 :

$$\begin{aligned} -i\mathbf{w}u &= \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})\mathbf{u} = \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)\mathbf{u} \\ -i\mathbf{w}\mathbf{u} &= -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})u = -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)u \end{aligned} \quad [3.25]$$

→ sistema con solución si el determinante de los coeficientes $u, \mathbf{u} = 0$:

$$\begin{vmatrix} i\mathbf{w} & \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka) \\ -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka) & i\mathbf{w} \end{vmatrix} = 0 \quad [3.26]$$

$$\Rightarrow \hbar\mathbf{w} = 4JS (1 - \cos ka) \quad [3.27]$$



La ecuación [3.27], graficada en la figura adjunta, nos da la relación de dispersión $\mathbf{w}(k)$ para ondas de spin en una dimensión, teniendo en cuenta únicamente la interacción con vecinos más próximos (idénticos resultados a partir de la mecánica cuántica). El vector de onda k máximo es igual a $k_{\max} = \frac{p}{a}$ correspondiente a un desfase π entre spines consecutivos.

Con esta solución, $\mathbf{u} = -iu$, que corresponde a una precesión circular de cada spin alrededor del eje z : tomando las partes reales de [3.24] e igualando \mathbf{u} y $-iu$ se tienen las ecuaciones de la onda de spin

$$\begin{aligned}
S_p^x &= u \cos (pka - \omega t) \\
S_p^y &= u \sin (pka - \omega t) \\
S_p^z &= cte
\end{aligned}
\tag{3.28}$$

Para longitudes de onda largas, es decir pequeños ángulos de desfase entre spines consecutivos, $ka \ll 1$, la relación de dispersión [3.27] se convierte en

$$\hbar \omega \cong (2JSa^2)k^2 \tag{3.29}$$

Esto implica que $\omega \propto k^2$, mientras que en el mismo límite para los fonones $\omega \propto k$. Se puede demostrar que para una red ferromagnética cúbica (sc, bcc, fcc) con interacciones entre vecinos más próximos la relación de dispersión es:

$$\hbar \omega = 2JS \left[z - \sum_{\vec{d}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{d}) \right] \tag{3.30}$$

donde la sumatoria se extiende a los z vectores (denotados por \vec{d}) que unen el átomo central con los vecinos más próximos. Para $ka \ll 1$ se tiene para las 3 redes cúbicas:

$$\hbar \omega = (2JSa^2)k^2 \tag{3.31}$$

k^2 puede obtenerse con precisión por resonancia de ondas de spin en láminas delgadas.

Cuantización de las ondas de spin. Los valores del número cuántico del spin total de N spines S son $NS, NS-1, NS-2, \dots$ de acuerdo con la mecánica cuántica del momento angular. En el estado fundamental ferromagnético, el número cuántico de spin total es NS con todos los spines paralelos. La excitación de una onda de spin hace descender el spin total al no ser todos los spines paralelos. Según [3.28] la componente de spin perpendicular a z es u , independientemente de la posición p y del tiempo t con lo que la componente z de un spin es

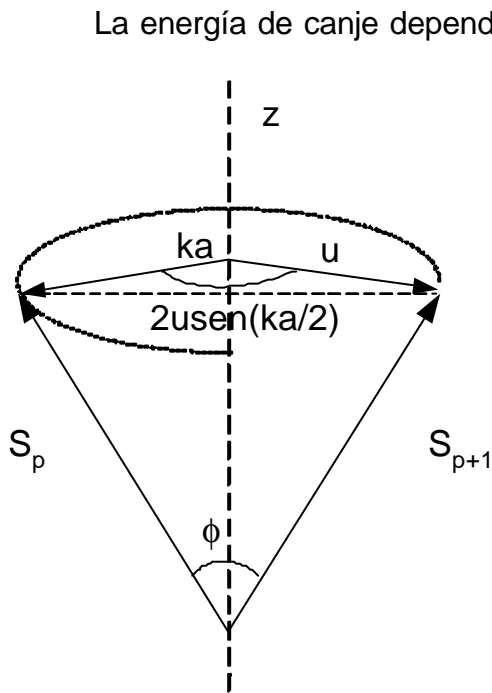
$$S_z = (S^2 - u^2)^{1/2} \approx S - \frac{u^2}{2S} \tag{3.32}$$

para pequeñas amplitudes donde $u/S \ll 1$. La componente z del spin total cuando se excita una onda de spin k es $NS - n_k$ con lo que

$$NS_z = NS - \frac{Nu_k^2}{2S}$$

$$n_k = \frac{Nu_k^2}{2S}$$
[3.33]

donde n_k es un número entero igual al de magnones de vector de onda k que están excitados. Cada magnón hace disminuir en una unidad la componente z del spin total.



La energía de canje depende del coseno del ángulo que forman los spines de los lugares p y p+1. La diferencia de fase en el mismo instante t entre dos spines sucesivos es, de acuerdo a [3.28], de ka radianes. En el esquema adjunto se observa como los extremos de los dos vectores de spin están separados por una distancia $2u \sin(ka/2)$, de forma que el ángulo ϕ entre los vectores de spin es

$$\sin \frac{1}{2} \mathbf{f} = \frac{u}{S} \sin \frac{1}{2} ka$$
[3.34]

y para $u/S \ll 1$, $\cos \mathbf{f} = 1 - 2 \left(\frac{u}{S} \right)^2 \sin^2 \frac{1}{2} ka$

Por tanto la energía de canje dada por [3.17] es igual a

$$U = -2JN(S^2 \cos \mathbf{f}) \cong -2JNS^2 + 4JNu^2 \sin^2 \frac{1}{2} ka =$$

$$= -2JNS^2 + 2JNu^2(1 - \cos ka)$$
[3.35]

y la energía de excitación de una onda de spin de amplitud u_k y de vector de onda k es $\mathbf{e}_k = 2JNu_k^2(1 - \cos ka)$. Utilizando la relación de dispersión [3.27] queda

$$\mathbf{e}_k = n_k \hbar \mathbf{w}_k$$
[3.36]

es decir la energía de las ondas de spin está cuantificada de igual modo que estaba cuantificada para otras partículas fundamentales como son los fotones ó los fonones.

Excitación térmica de magnones. En el equilibrio térmico a la temperatura T y dado que trabajamos con oscilaciones armónicas, el valor medio de n_k viene dado por la distribución de Planck:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_k / k_B T) - 1} \quad [3.37]$$

El número total de magnones excitados a temperatura T :

$$\sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega \quad [3.38]$$

con $D(\omega)$: nº de estados de magnones por unidad de frecuencia

La integral en [3.38] se extiende a todos el rango permitido de $\vec{k} \in (0, \vec{p}/a)$ en la 1ª zona de Brillouin. A temperaturas bajas ($\hbar \omega_k \gg k_B T$) la integral puede extenderse de 0 a ∞ , ya que $\langle n(\omega) \rangle \rightarrow 0$ exponencialmente cuando $\omega \rightarrow \infty$. Los magnones tienen una única polarización para cada valor de \vec{k} .

En tres dimensiones el número de modos por unidad de volumen de un vector de onda $< k$ es $(1/2\pi)^3 (4\pi k^3/3)$ y nos da el número de magnones con frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$:

$$D(\omega) d\omega = (1/2\pi)^3 (4\pi k^2) (dk/d\omega) d\omega.$$

Para la aproximación dada por la ecuación [3.29] se tiene

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{4JSa^2 k}{\hbar} = 2 \left(\frac{2JSa^2}{\hbar} \right)^{1/2} \omega^{1/2}$$

y por tanto la densidad de modos de magnones viene dada por:

$$D(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{3/2} \omega^{1/2} \quad [3.39]$$

y la ecuación [3.38] toma la forma

$$\begin{aligned}\sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{w^{1/2}}{e^{\hbar w / kT} - 1} dw \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = 0,0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2}\end{aligned}\quad [3.40]$$

dado que el valor de la integral definida es $(0,0587)(4\pi^2)$.

Esta ecuación [3.40] nos dá en número total de magnones que tenemos en el ferromagnético a la temperatura T siempre que $T \ll T_c$.

La variación relativa de la imanación viene dada por $\Delta M/M(0) = \Sigma n_{\vec{k}}/NS$, ya que $M(0) = g\mu_B SN$ y $M(T) = (NS - \Sigma n_{\vec{k}})g\mu_B$. Sustituyendo el número total de magnones dado por [3.40] queda

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0,0587}{SQ} \cdot \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2} \quad [3.41]$$

donde el número de átomos por unidad de volumen N ha sido sustituido por $N = Q/a^3$ con $Q = 1, 2, 4$ para redes SC, BCC y FCC respectivamente.

Este resultado teórico se conoce como ley en $T^{3/2}$ de Bloch y, por tanto, la ley experimental $T^{3/2}$, ecuación [3.15], que regía la variación relativa de la imanación a bajas temperaturas queda demostrada teóricamente.

3.1.7 Dispersión magnética de neutrones.

Los fotones de rayos X interactúan con la distribución espacial de carga de los electrones sin percibir si la densidad de carga está imanada o no. En cambio el neutrón interactúa tanto con la distribución de núcleos como con la distribución de la imanación electrónica, es decir, el momento magnético del neutrón interactúa con los momentos magnéticos de los electrones. La sección eficaz de la interacción $n-e^-$ es del mismo orden de magnitud que la interacción neutrón-núcleo. Esto implica que la difracción de neutrones permite el estudio de la distribución, dirección y orden de los momentos magnéticos. Además, el neutrón puede ser difundido inelásticamente por la estructura magnética con la consiguiente creación-absorción de un fonón.

Por tanto, la dispersión magnética elástica de neutrones revela la estructura magnética de igual modo que la dispersión no-magnética elástica de neutrones revela la distribución espacial de iones. Análogamente, la dispersión inelástica magnética de neutrones revela el espectro de magnones, mientras que la dispersión inelástica no-magnética revela el espectro de fonones.

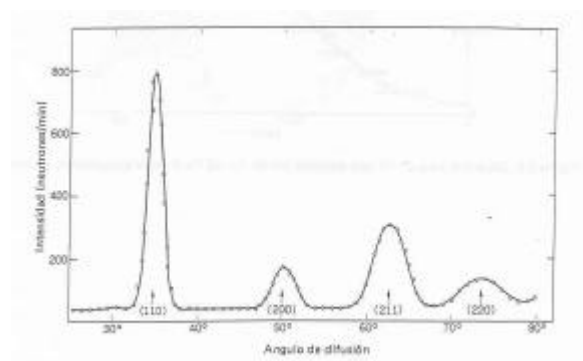


Figura 3.7. Diagrama de difracción de neutrones del Fe. Las reflexiones observadas satisfacen la regla de índices para una estructura BCC

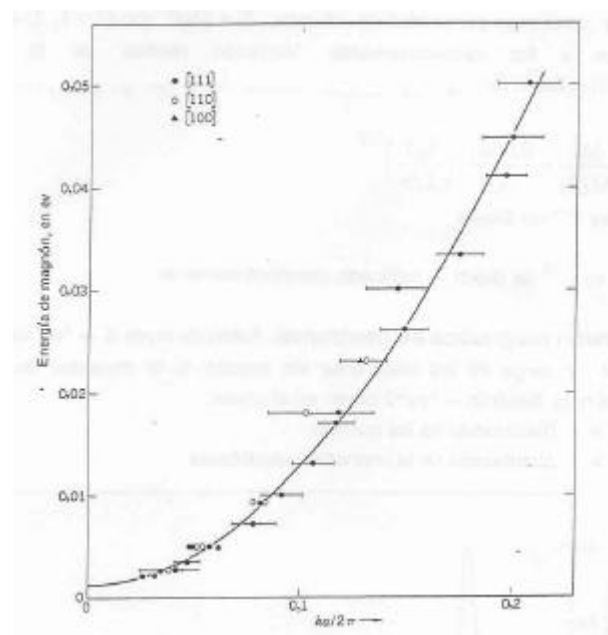
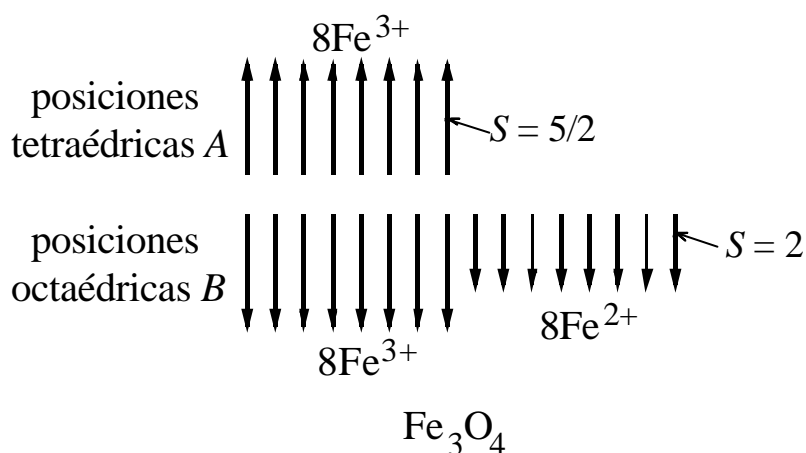


Figura 3.8. Espectro magnón de una aleación FCC de Co (92%Co-8%Fe) a temperatura ambiente. La línea continua representa la expresión teórica de dispersión, ecuación 3.31, para vectores de onda $ka \ll 1$

3.2 Orden ferrimagnético

En muchos cristales magnéticos la imanación de saturación a 0 K no corresponde a una alineación paralela de momentos magnéticos de los iones paramagnéticos que los componen; ni siquiera en aquellos cristales en los que cada ion paramagnético posee su momento magnético normal. El ejemplo más conocido es la magnetita Fe_3O_4 ó $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Los iones Fe^{3+} tienen spin $S = 5/2$ y momento orbital= 0, es decir cada ion contribuye con $5m_B$ al momento de saturación. Los iones Fe^{2+} tienen spin $S = 2$ y por tanto contribuye con $4m_B$ al momento de saturación, además de una posible contribución residual del momento orbital. El número efectivo de magnetones de Bohr por molécula de Fe_3O_4 debería ser $(2 \times 5) + 4 = 14$, si todos los spins fueran paralelos; en cambio el valor observado según la tabla 3.2 es 4,1. Esta discrepancia puede explicarse si los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} son antiparalelos entre ellos y el momento magnético observado proviene únicamente de los iones Fe^{2+} tal y como se esquematiza en la siguiente figura en donde se han tenido en cuenta los iones Fe presentes en la celda unidad de la magnetita de estructura espinela.



L. Néel estudió las consecuencias de esta estructura de spins, especialmente en los óxidos magnéticos conocidos como **ferritas**. El término **ferrimagnetismo** fue utilizado originariamente para designar el orden de spins ferromagnéticos de las ferritas y por extensión, de todas las sustancias con ordenación de spins similar. La fórmula química general de una ferrita es $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ donde M es un catión de valencia 2 como Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Cu ó Mg. Muchos ferrimagnéticos son malos conductores de la electricidad dando lugar a muchas aplicaciones prácticas como por ejemplo núcleos de transformadores.

Las ferritas cúbicas presentan una estructura **espinela**, mostrándose en la figura 3.9 su celda unidad. Ésta tiene 8 posiciones tetraédricas (*A*) y 16 octaédricas (*B*) y una constante de la red $\sim 8 \text{ \AA}$. La característica básica de espinelas, y que justifica el ordenamiento ferrimagnético de spines, es que las integrales de canje J_{AA} , J_{AB} y J_{BB} son negativas, es decir, integral de canje antiferromagnética. Como la interacción *AB* es la más fuerte, los spins *A* son paralelos entre sí y lo mismo los *B* entre sí mientras que los spins *A* son antiparalelos a los *B*.

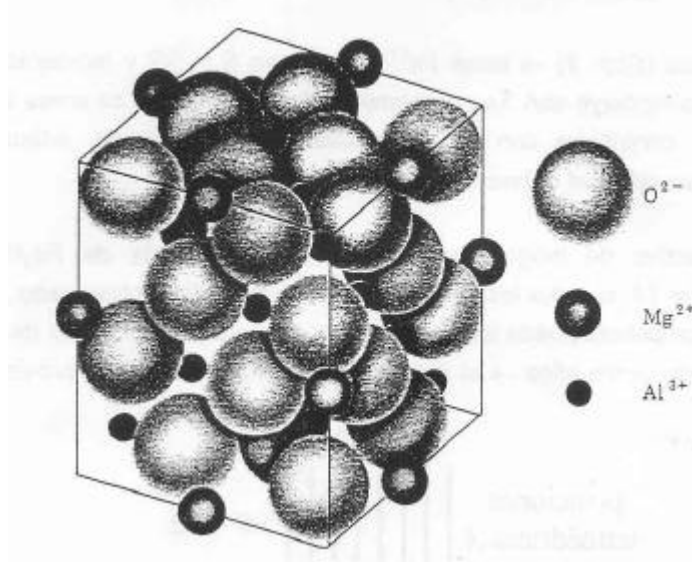


Figura 3.9. Estructura cristalina del mineral espinela MgAl_2O_4 . Los iones Mg^{2+} ocupan lugares tetraédricos, rodeados de 4 O^{2-} y los iones Al^{3+} ocupan lugares octaédricos rodeados de 8 O^{2-}

Vamos a ver como estas 3 interacciones antiferromagnéticas pueden originar un comportamiento ferrimagnético. Los campos medios de canje que actúan sobre las redes de spins *A* y *B* son

$$\vec{B}_A = -a\vec{M}_A - b\vec{M}_B \quad \vec{B}_B = -b\vec{M}_A - g\vec{M}_B \quad [3.42]$$

con **a**, **b**, **g** constantes positivas y donde los signos – ponen de manifiesto la interacción antiparalela. La densidad de energía media de la interacción es igual a

$$U = -\frac{1}{2}(\vec{B}_A \cdot \vec{M}_A + \vec{B}_B \cdot \vec{M}_B) = \frac{1}{2}aM_A^2 + b\vec{M}_A \cdot \vec{M}_B + \frac{1}{2}gM_B^2 \quad [3.43]$$

y para reducir la energía del sistema debe darse que $\vec{M}_A \uparrow \downarrow$ a \vec{M}_B

$$\text{y además debe cumplirse que } bM_A M_B > \frac{1}{2}(aM_A^2 + gM_B^2) \quad [3.44]$$

para que en el estado fundamental exista ordenamiento ferrimagnético dado que $M_A = M_B = 0$ es solución con $U = 0$

3.2.1 Temperatura de Curie y susceptibilidad de los ferrimagnéticos

Analizemos ahora el comportamiento paramagnético, $T > T_c$, de los materiales ferrimagnéticos. Definamos para las posiciones A y B dos constantes de Curie distintas C_A y C_B y supongamos que todas las interacciones son nulas excepto la interacción antiparalela entre las posiciones A y B , es decir tenemos unos campos de canje en las posiciones A y B dados por $\vec{B}_A = -b\vec{M}_B$ y $\vec{B}_B = -b\vec{M}_A$ ($b > 0$). En la aproximación del campo medio y en la zona paramagnética se tiene

$$m_0 M_A T = C_A (B_{ext} - b M_B) \quad m_0 M_B T = C_B (B_{ext} - b M_A) \quad [3.45]$$

con B_{ext} : campo aplicado. El sistema de ecuaciones tiene una solución $\neq 0$ para M_A y M_B en un campo aplicado nulo si $\begin{vmatrix} m_0 T & b C_A \\ b C_B & m_0 T \end{vmatrix} = 0$, es decir la temperatura ferrimagnética de Curie es igual a

$$T_c = (b/m_0)(C_A C_B)^{1/2} \quad [3.46]$$

Para obtener la susceptibilidad a $T > T_c$ resolvemos [3.45] para M_A y M_B obteniendo una dependencia de la susceptibilidad con T^2 de acuerdo con los resultados experimentales tal y como se muestra en la figura 3.10.

$$c = m_0 \frac{M_A + M_B}{B_{ext}} = \frac{m_0 T (C_A + C_B) - 2b C_A C_B}{m_0 (T^2 - T_c^2)} \quad [3.47]$$

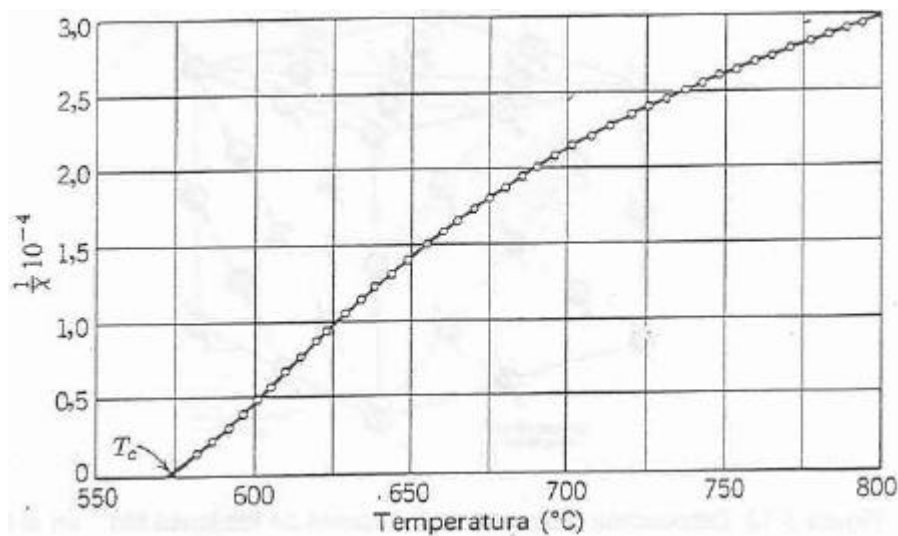


Figura 3.10. Recíproca de c de la magnetita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ para $T > T_c$

3.3 Orden antiferromagnético

La figura 3.11 muestra los diagramas de difracción de neutrones del óxido de manganeso, MnO, a 80 K y a 293 K. En esta figura se observa para 80 K un diagrama de difracción asociado a una celda cúbica de parámetro de red $a = 8,85 \text{ \AA}$. Mientras que para 293 K, el diagrama arroja una celda cúbica de parámetro $a = 4,43 \text{ \AA}$. Trabajando con rayos x, el parámetro de red para las dos temperaturas resulta ser $4,43 \text{ \AA}$, es decir, el parámetro de la celda química unidad es $4,43 \text{ \AA}$.

Esta discrepancia se explica recordando el hecho de la dispersión de neutrones por momentos magnéticos. Si asumimos que a 80 K los momentos magnéticos de los iones Mn^{2+} están ordenados según una disposición **antiferromagnética** entre planos (111), figura 3.12, el parámetro de red medido será doble del de la celda química. Esta disposición ordenada de spins del MnO es consistente con la difracción de neutrones y con las medidas magnéticas que no arrojan imanación espontánea en este material.

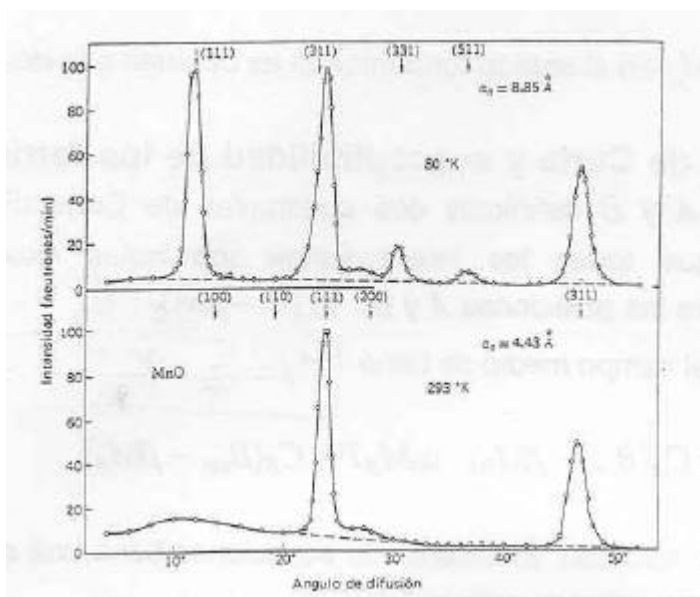


Figura 3.11. Diagrama de difracción de neutrones del MnO por encima y por debajo de la temperatura de 120 K de ordenación de los spines

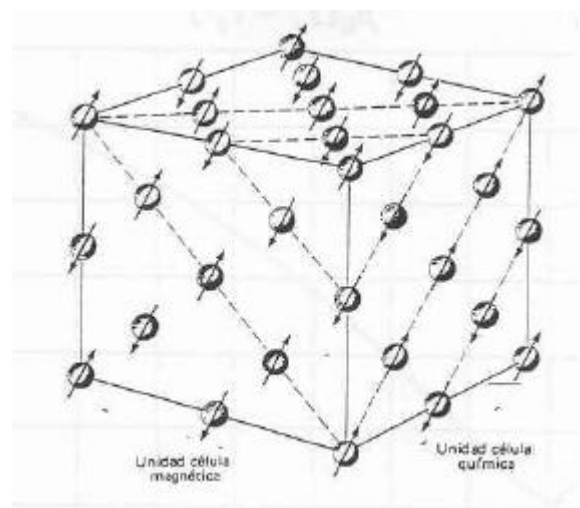


Figura 3.12. Disposición ordenada de los spines de los iones Mn^{2+} en el MnO según planos (111). Los spins de un mismo plano (111) son -- entre sí, los de planos (111) adyacentes son -- entre sí y - a los de planos adyacentes obteniendo una ordenación **antiferromagnética**

En los materiales antiferromagnéticos, con una integral de canje $J < 0$, tenemos los spines de los iones dispuestos antiparalelamente por debajo de la **temperatura de Néel**, T_N dando como resultado, al ser los iones magnéticos iguales, un momento magnético cero. Experimentalmente se observa como la susceptibilidad a $T = T_N$ no se hace infinita sino que presenta una discontinuidad, figura 3.13.

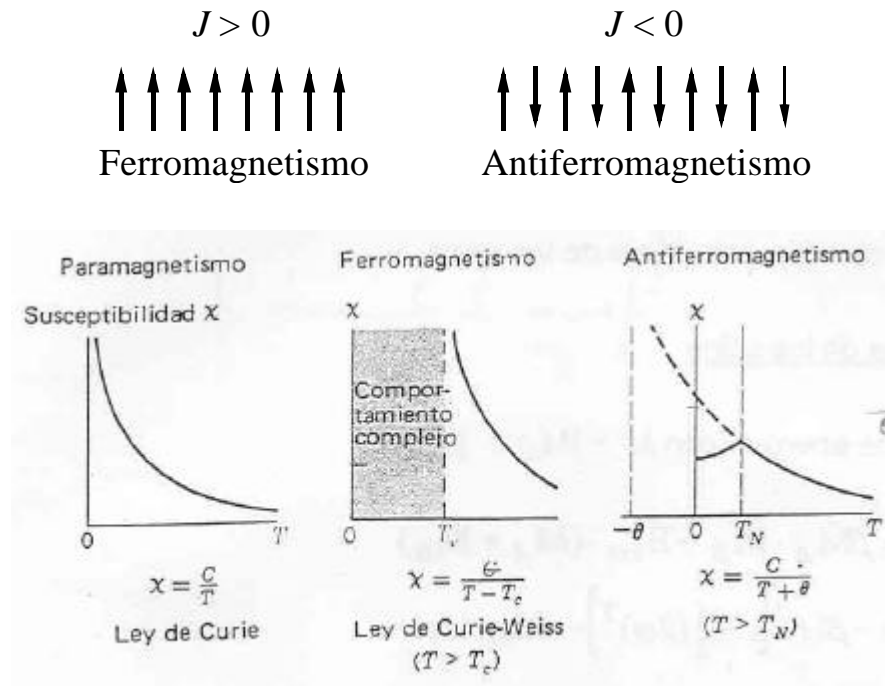


Figura 3.13. Influencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética en materiales para, ferro y antiferromagnéticos.

3.3.1 Temperatura de Néel y susceptibilidad de los antiferromagnéticos

La susceptibilidad por encima de T_N de un antiferromagnético se calcula considerando a estos materiales como un caso especial de un ferrimagnético en el que las 2 subredes A y B tienen igual imanación de saturación. En [3.45] hacemos $C_A = C_B$ y la temperatura de Néel en la aproximación del campo medio queda

$$T_N = \frac{b}{m_0} C \quad [3.48]$$

donde C se refiere a una subred. Según [3.47], la susceptibilidad en la región paramagnética $T > T_N$ es igual a

$$c = \frac{m_0 2CT - 2bC^2}{m_0 \left(T^2 - \left(\frac{b}{m_0} C \right)^2 \right)} = \frac{2Cm_0}{m_0 T + bC} = \frac{2C}{T + T_N} \quad [3.49]$$

Los resultados experimentales a $T > T_N$, tal y como se muestra en la figura 3.13, demuestran una dependencia con la temperatura de la forma

$$c = \frac{2C}{T + q} \quad [3.50]$$

Los valores experimentales de q/T_N difieren con frecuencia bastante de 1 tal y como se observa en la tabla 3.3 donde se resumen las propiedades de algunos materiales antiferromagnéticos. Las diferencias se pueden explicar teniendo en cuenta las interacciones con los segundos vecinos más próximos.

Tabla 3.3 Materiales antiferromagnéticos

Material	T_N (K)	θ (K)	θ/T_N	$\chi(0)/\chi(T_N)$
MnO	116	610	5.3	2/3
FeO	198	570	2.9	0.8
CoO	291	330	1.14	
NiO	525	2000	4	
Cr ₂ O ₃	307	486	1.58	

Para calcular la susceptibilidad por debajo de T_N , distinguiremos dos casos: campo magnético aplicado \perp ó \parallel al eje de los spins alineados. Para $T = T_N$, χ es independiente de la dirección del campo con respecto al eje de los spins.

a) $B_{ext} \perp$ al eje de los spins: La densidad de energía según la ecuación [3.43], con $M = |M_A| = |M_B|$ y considerando de nuevo solo la interacción antiparalela entre posiciones A y B, es igual a

$$\begin{aligned} U &= b\vec{M}_A \cdot \vec{M}_B - \vec{B}_{ext} \cdot (\vec{M}_A + \vec{M}_B) \\ &\cong -bM^2 \left[1 - \frac{1}{2}(2j)^2 \right] - 2B_{ext}Mj \end{aligned} \quad [3.51]$$

siendo $2j$ el ángulo entre los spins. El ángulo j será muy pequeño dado que B_{ext} es mucho menor que el campo de canje, con lo que será válida la aproximación $\text{sen } j \approx j$

La energía respecto al ángulo j es mínima cuando

$$\frac{dU}{d\mathbf{j}} = 0 = 4\mathbf{b}M^2\mathbf{j} - 2B_{ext}M$$

$$\mathbf{j} = \frac{B_{ext}}{2\mathbf{b}M} \quad [3.52]$$

y obtenemos una susceptibilidad perpendicular constante, independiente de la temperatura, figura 3.15.

$$c_{\perp} = m_0 \frac{2M\mathbf{j}}{B_{ext}} = \frac{m_0}{b} \quad [3.53]$$

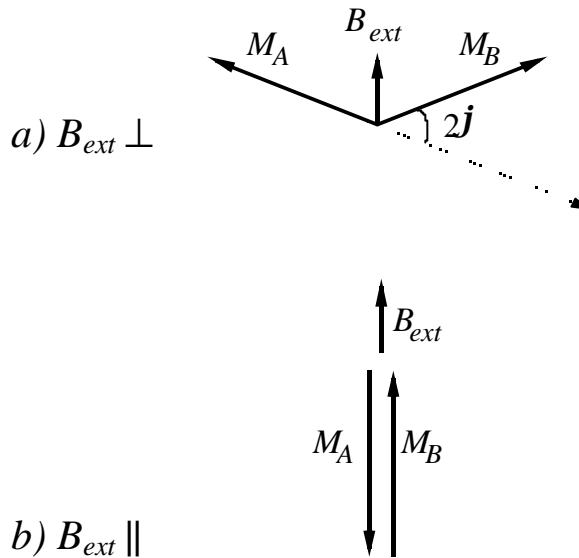


Figura 3.14. Cálculo de susceptibilidades a) perpendicular y b) paralela a 0K en la aproximación del campo medio

b) $B_{ext} \parallel$ al eje de spins: La energía magnética no cambia si los sistemas de spins A y B forman ángulos iguales con el campo, es decir a $T = 0$ K se debe cumplir que

$$c_{\parallel}(0) = 0 \quad [3.54]$$

Tal y como se muestra en la figura 15, c_{\parallel} aumentará progresivamente con T hasta T_N donde vale μ_0/β

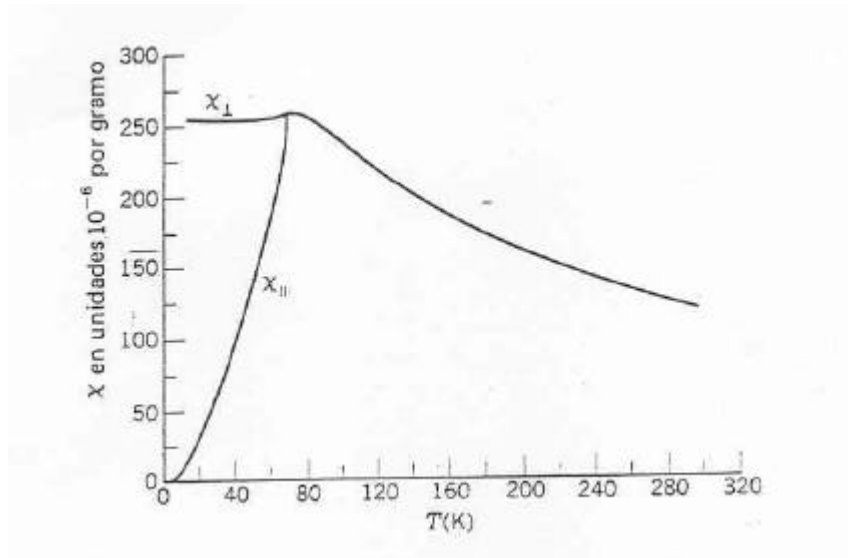


Figura 3.15. Susceptibilidad magnética del MnF_2 paralela y perpendicular al eje tetragonal

Para una muestra policristalina antiferromagnética la susceptibilidad por debajo de T_N será un promedio de c_{\parallel} y c_{\perp} dado por

$$c = (c_{\parallel} + 2c_{\perp})/3 \quad [3.55]$$