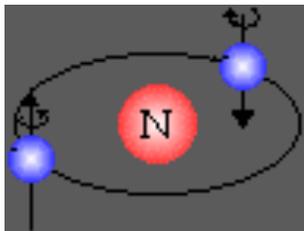


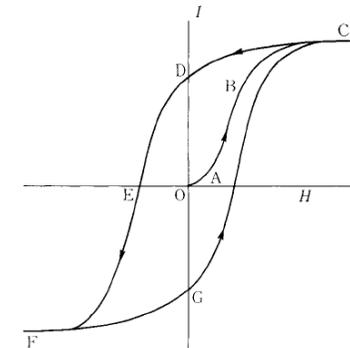


# Magnetismo en Materia Condensada



Dr. José Mejía López

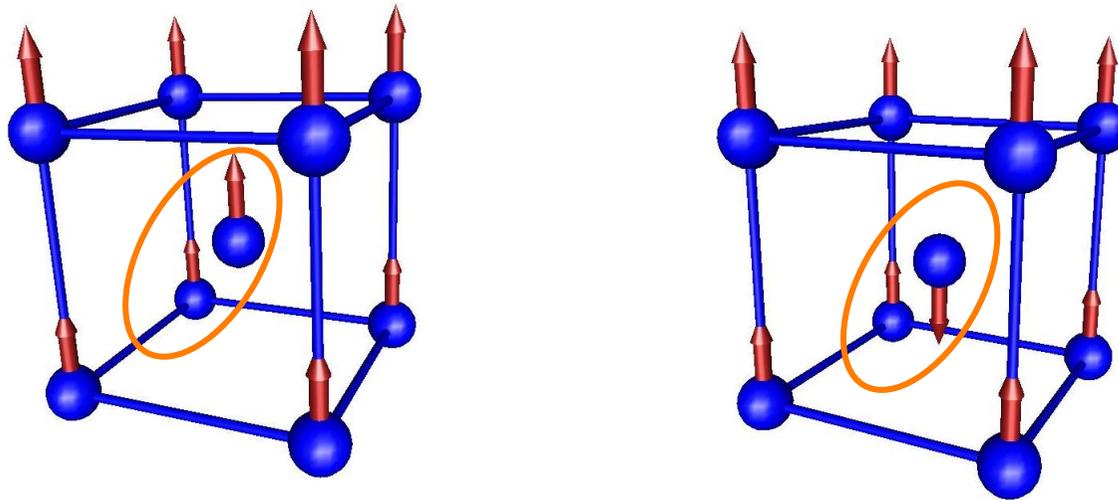
Oficina 6-418  
e-mail: [jmejia@puc.cl](mailto:jmejia@puc.cl)



Sitio Web:

<http://neel2.fis.puc.cl/cncm/Magnetismo/index.html>

## El hamiltoniano de Heisenberg



$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J(\vec{r}_{ij}) \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

## Interacción de Intercambio

- Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

$\vec{S}_i$  y  $\vec{S}_j$  son operadores de espín  
 $J_{ij}$  es la constante de intercambio entre dos espines

- En el caso de interacción de dos electrones:

$$J_{12} = \int \varphi_m^*(\vec{r}_1) \varphi_n^*(\vec{r}_2) V(r_{12}) \varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_m(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

con

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0^1 + \mathcal{H}_0^2 + V_{12} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2} \nabla_2^2 + V(r_{12})$$

$$\mathcal{H}_0^1 \varphi_m(\vec{r}_1) = E_1 \varphi_m(\vec{r}_1) \quad \mathcal{H}_0^2 \varphi_n(\vec{r}_2) = E_2 \varphi_n(\vec{r}_2)$$

- Si los 2 electrones están en el mismo átomo,  $J_{12}$  es usualmente positiva

estabiliza el estado triplete => estado antisimétrico espacial (minimiza la repulsión de Coulomb entre los 2 electrones por mantenerlos separados). Esto es consistente con la 1ª regla de Hund.

- Cuando los 2 electrones están en átomos vecinos, el estado será una combinación de un estado centrado en un átomo y un estado centrado en el otro.

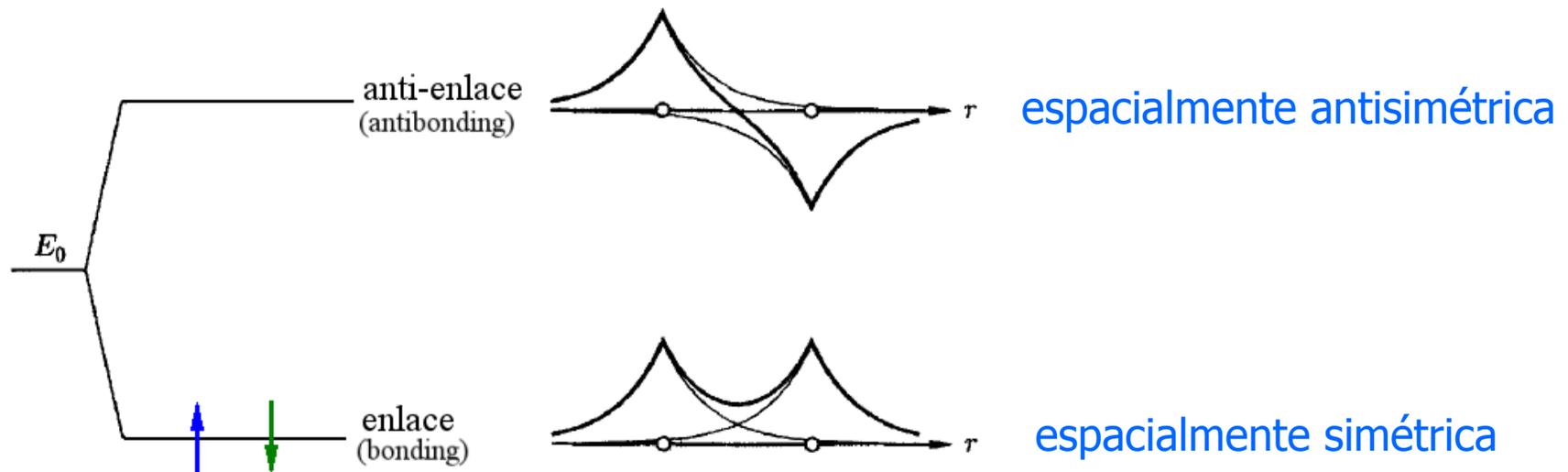


Hay un aumento en la energía cinética asociada con la compresión en una caja pequeña

=>

Los electrones pueden ahorrar  $E_{cin}$  mediante la formación de enlaces (les permite vagar por ambos átomos en lugar de sólo uno i.e. pasear en una "caja grande")

=> Los estados correctos no son orbitales atómicos sino orbitales moleculares



Esto favorece estados singletes (antisimétricos) y la integral de intercambio es probablemente negativo.

## Intercambio directo

- Si los electrones en átomos vecinos interactúan a través de una interacción de intercambio.

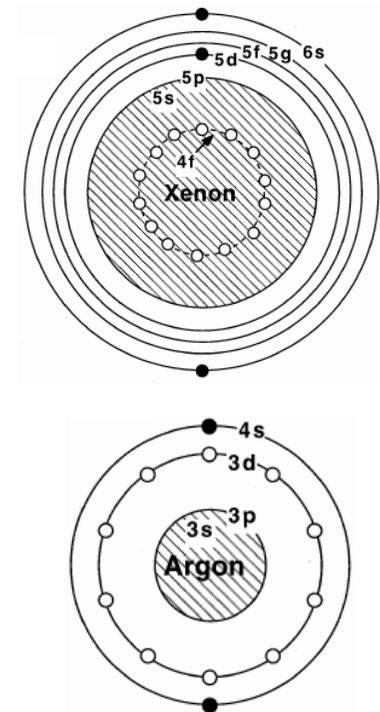


- Este no es un mecanismo efectivo en el control de las propiedades magnéticas: hay un insuficiente traslape directo entre los orbitales magnéticos vecinos.

En tierras raras los electrones 4f están fuertemente localizados y están muy cerca del núcleo, con una baja probabilidad que se extienda significativamente mas allá de unas décimas del espacio interatómico.

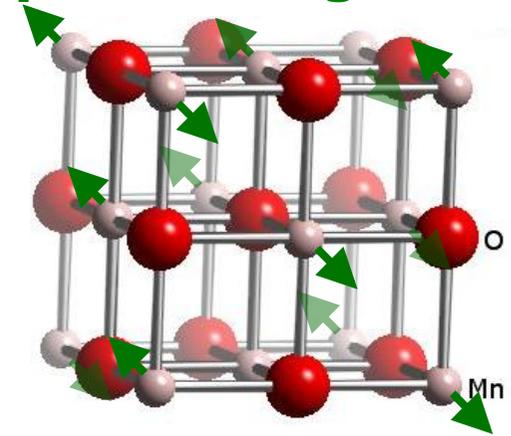
Aún en metales de transición, donde los orbitales 3d se extienden lejos del núcleo, es muy difícil justificar por qué el intercambio directo debe conducir a propiedades magnéticas observadas

El rol de los electrones de conducción no deberían ser despreciables y se necesitaría tomar en cuenta el carácter de banda y localizado de los electrones

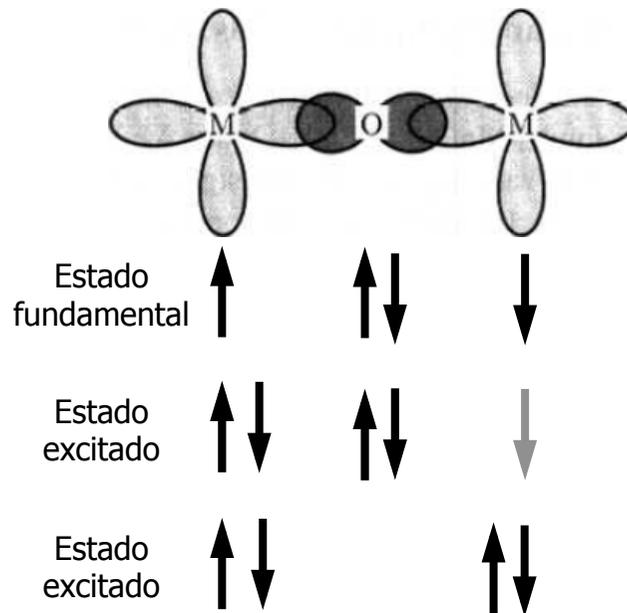


## Exchange indirecto en sólidos iónicos: superexchange

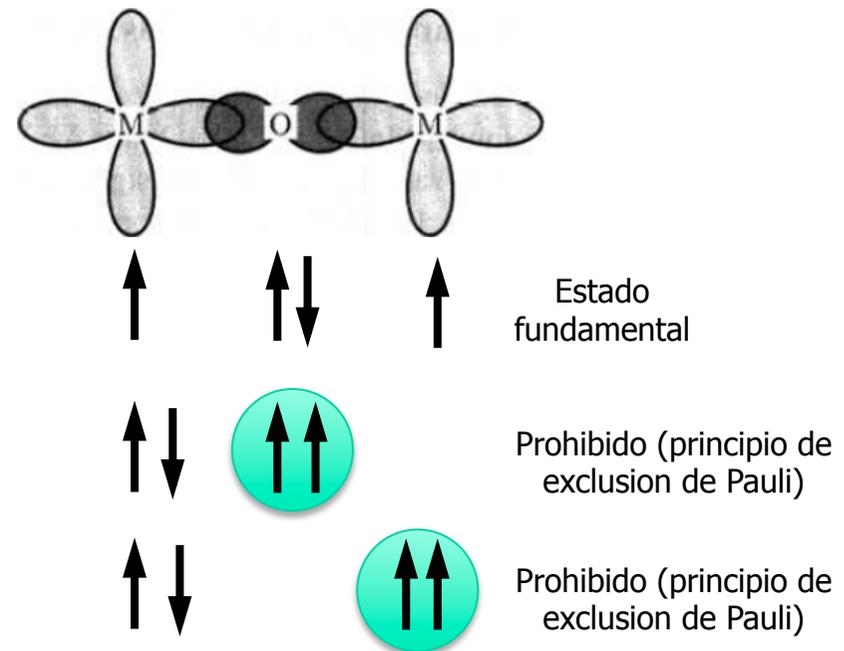
- Sólidos iónicos como el MnO y el MnF<sub>2</sub>, son AF, y su ordenamiento magnético es debido a un intercambio indirecto mediado por un ion no magnético.
- Esto surge debido a una disminución en energía cinética por la deslocalización de los electrones



Antiferromagnético



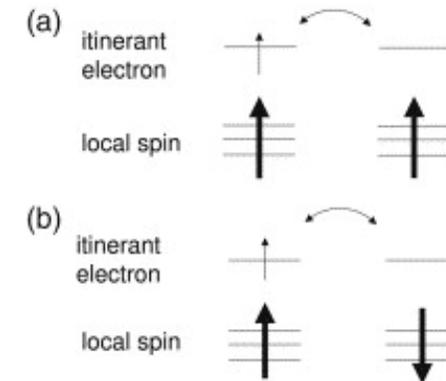
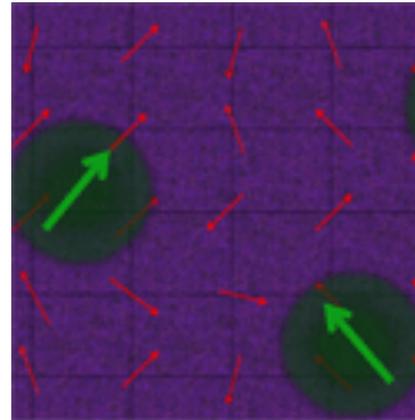
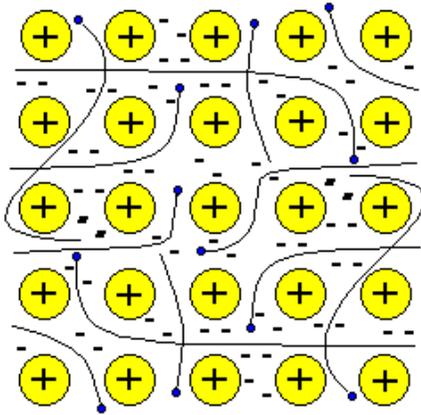
Ferromagnético



- Es importante que los electrones del átomo de oxígeno se encuentra dentro del mismo orbital, es decir, el átomo debe conectar los dos átomos de Mn.

## Exchange indirecto en metales

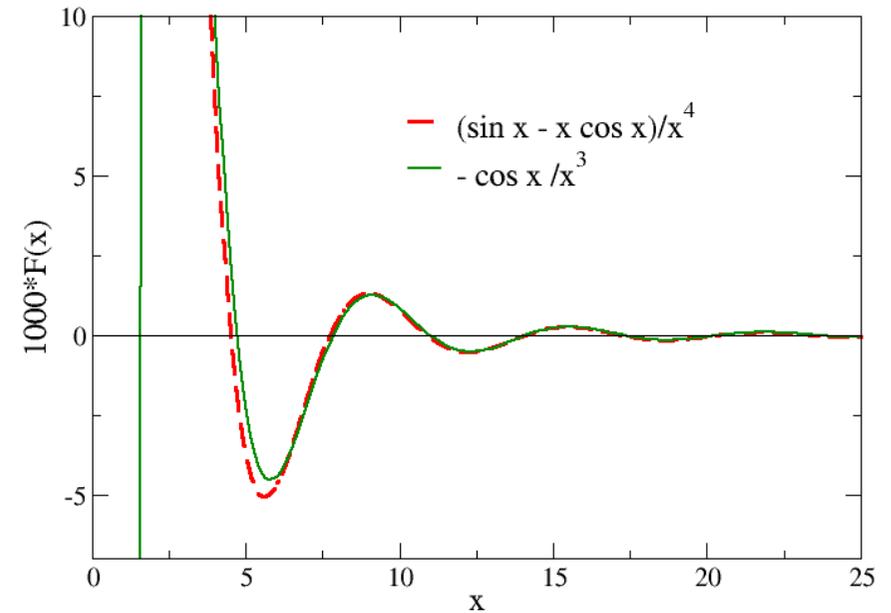
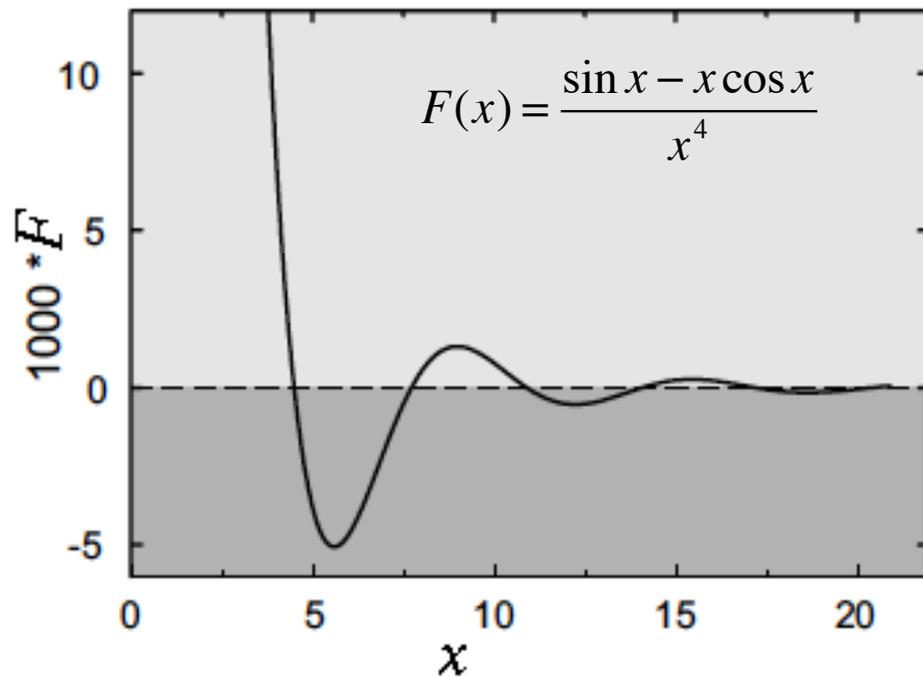
- En metales, la interacción de intercambio entre iones magnéticos puede ser mediada por los electrones de conducción.



- Un momento magnético localizado polariza los electrones de conducción la cual acopla a su vez a un momento magnético localizado a una distancia  $r$ .
- Este efecto se conoce como la **interacción RKKY** (Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida) o también como intercambio itinerante, y está dada por

$$J_{RKKY}(r) \propto F(2k_F r)$$

$$F(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^4}$$



para  $r$  grande (asumiendo una superficie de Fermi esférica de radio  $k_F$ ).

$$F(x) \approx -\frac{\cos(x)}{x^3}$$

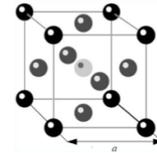
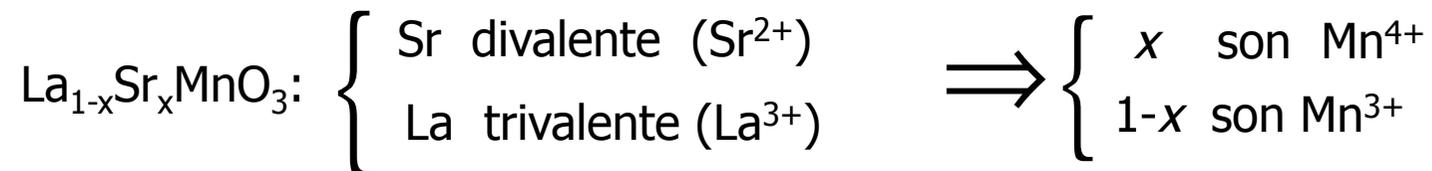
- La interacción es de largo alcance y tiene una dependencia oscilatoria con la distancia entre los momentos magnéticos con longitud de onda  $\pi/k_F$ .

=> Dependiendo de la separación entre los momentos magnéticos, esta puede ser FM o AF.

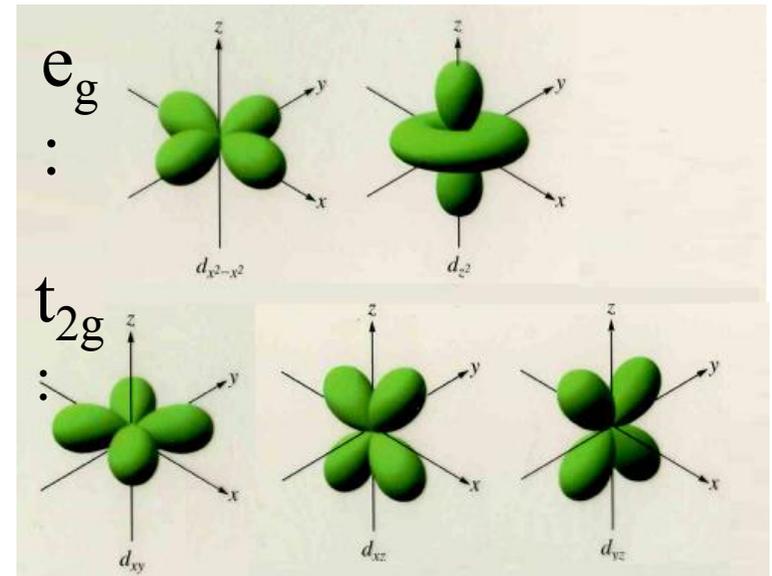
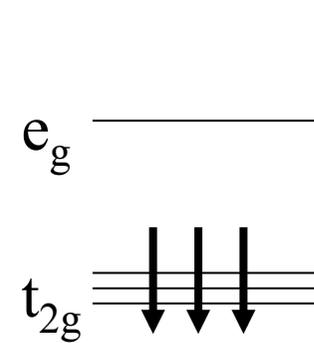
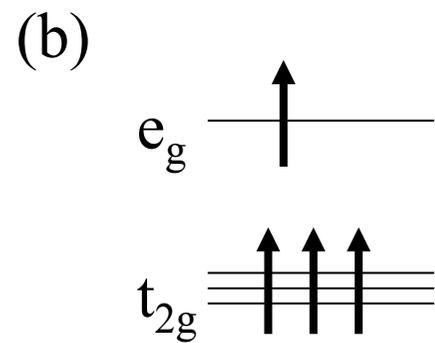
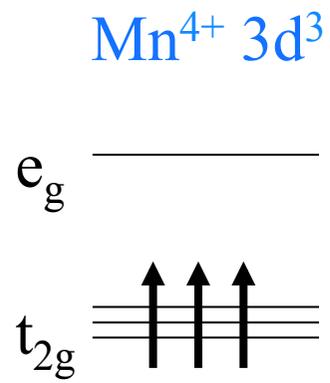
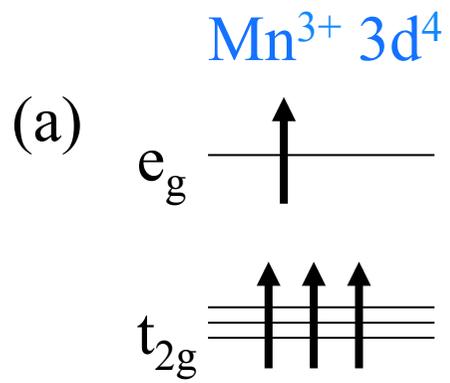
## Intercambio doble

- En algunos óxidos, puede haber una interacción de intercambio FM debido a que el ión magnético puede existir en uno o más estados de oxidación.

Ejemplo, compuestos que contienen Mn (oxidación 3 y 4:  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ ).



- Para  $x=0$  y  $x=1$  tenemos aisladores AF como se esperaría para interacciones de iones magnéticos mediados por el oxígeno (super-intercambio).
- Cuando se dopa con Sr hasta el nivel  $x = 0.175$ , el sistema se vuelve ferromagnético con una temperatura de Curie cercana a la temperatura ambiente, bajo la cual el material se vuelve Metálico.
- El mecanismo se puede entender de la siguiente manera:



## Intercambio anisotrópico

- Es posible para la interacción spin-órbita jugar un papel similar a la del átomo de oxígeno en super-intercambio
- Aquí, el estado excitado no está conectado con el oxígeno sino que se produce por la interacción spin-órbita en uno de los iones magnéticos
- Existe entonces una interacción de intercambio entre el estado excitado de un ion y el estado fundamental del otro ion. Esto se conoce como la interacción de intercambio anisotrópico, o también como la interacción **Dzyaloshinsky-Moriya**.

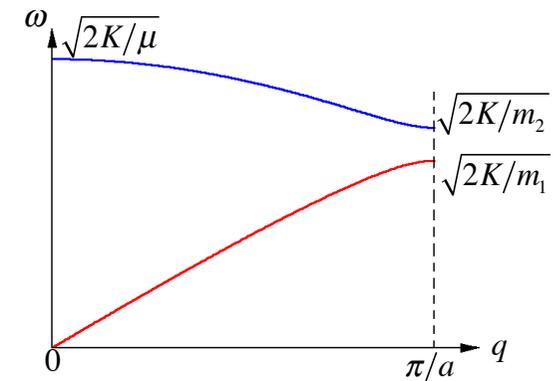
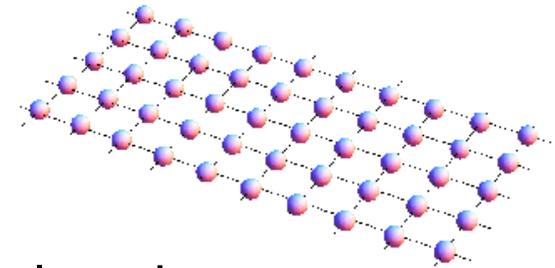
$$\mathcal{H}_{DM} = \vec{D} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j$$

- El vector  $D$  desaparece cuando el campo cristalino tiene una simetría de inversión con respecto al centro entre los dos iones magnéticos.
- En general  $D$  no desaparece y es paralela o perpendicular a la línea que conecta los dos espines, dependiendo de la simetría.
- Esta interacción trata de forzar a  $S_1$  y  $S_2$  a ángulo recto en un plano perpendicular a  $D$  en una orientación que garantice  $E < 0$

## Ondas de espín

- Un sólido es ordenado a  $T = 0$  (las fluctuaciones de punto de cero significan que aun así los átomos no son estáticos).
- A  $T \neq 0$  el orden es perturbado por las vibraciones de la red excitados térmicamente, que son cuantizados como fonones.
- El comportamiento de los fonones es caracterizado por una relación de dispersión, i.e., una relación entre la frecuencia angular  $\omega$  y el vector de onda  $q$ .

Un fonón acústico puede ser generado térmicamente (para  $T \neq 0$ ), porque no hay un gap de energía para ir desde el estado fundamental del sistema ( $q = 0, \omega = 0$ ) hasta el nivel de fonón acústico más bajo.

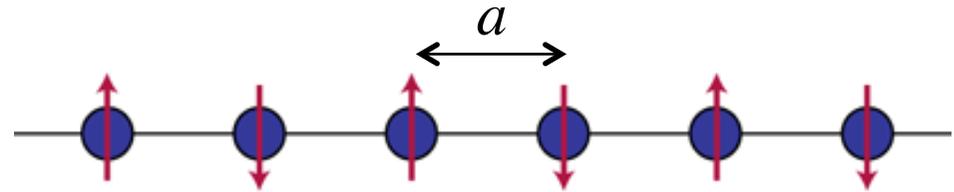


- Un material FM está perfectamente ordenado a  $T = 0$ , pero no a  $T \neq 0$ . El orden es interrumpido por **ondas de espín**, cuantizadas como **magnones**.

## Magnones

- Para una cadena unidimensional:

$$\mathcal{H} = -2J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$



- El campo magnético efectivo sería

$$\begin{aligned} \vec{B}_j &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{\mu}_j} = -2J \frac{\partial}{g\mu_B \partial \vec{S}_j} \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} = -\frac{2J}{g\mu_B} \sum_i \left( \frac{\partial \vec{S}_i}{\partial \vec{S}_j} \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_i \cdot \frac{\partial \vec{S}_{i+1}}{\partial \vec{S}_j} \right) \\ &= -\frac{2J}{g\mu_B} \sum_i \left( \delta_{ij} \vec{S}_{i+1} + \vec{S}_i \delta_{i+1,j} \right) = -\frac{2J}{g\mu_B} \left( \vec{S}_{j+1} + \vec{S}_{j-1} \right) \end{aligned}$$

- Y la evolución temporal de  $\vec{S}_j$  sería

$$\frac{d\vec{S}_j}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S}_j \times \vec{B}_j = \frac{2J}{\hbar} \vec{S}_j \times \left( \vec{S}_{j-1} + \vec{S}_{j+1} \right)$$

- Derivación más cuántica:

$$\mathcal{H} = -2J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \vec{S}_j \rangle}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \langle [\vec{S}_j, \mathcal{H}] \rangle = \frac{2iJ}{\hbar} \langle [\vec{S}_j, \dots + \vec{S}_{j-1} \cdot \vec{S}_j + \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1} + \dots] \rangle \\ &= \frac{2iJ}{\hbar} \langle [\vec{S}_j, \vec{S}_{j-1} \cdot \vec{S}_j] + [\vec{S}_j, \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1}] \rangle \end{aligned}$$

pero

$$\begin{aligned} [S_j^x, \vec{S}_{j-1} \cdot \vec{S}_j] &= [S_j^x, S_{j-1}^x S_j^x + S_{j-1}^y S_j^y + S_{j-1}^z S_j^z] = S_{j-1}^y [S_j^x, S_j^y] + S_{j-1}^z [S_j^x, S_j^z] \\ &= S_{j-1}^y i S_j^z - S_{j-1}^z i S_j^y = i (\vec{S}_{j-1} \times \vec{S}_j)_x \end{aligned}$$

i.e.

$$[\vec{S}_j, \vec{S}_{j-1} \cdot \vec{S}_j] = i (\vec{S}_{j-1} \times \vec{S}_j) \quad \text{y análogamente} \quad [\vec{S}_j, \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+1}] = i (\vec{S}_{j+1} \times \vec{S}_j)$$

Por lo tanto:

$$\frac{d\langle \vec{S}_j \rangle}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \langle \vec{S}_j \times (\vec{S}_{j-1} + \vec{S}_{j+1}) \rangle$$

- Descomponiendo en el sistema cartesiano:

$$\frac{d\vec{S}_j}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \vec{S}_j \times (\vec{S}_{j-1} - \vec{S}_{j+1})$$

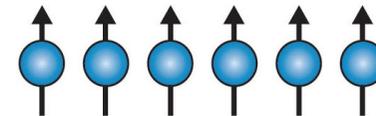
$$\frac{dS_j^x}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[ S_j^y (S_{j-1}^z + S_{j+1}^z) - S_j^z (S_{j-1}^y + S_{j+1}^y) \right]$$

$$\frac{dS_j^y}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[ S_j^z (S_{j-1}^x + S_{j+1}^x) - S_j^x (S_{j-1}^z + S_{j+1}^z) \right]$$

$$\frac{dS_j^z}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \left[ S_j^x (S_{j-1}^y + S_{j+1}^y) - S_j^y (S_{j-1}^x + S_{j+1}^x) \right]$$

- Estado fundamental  $\rightarrow$  todos los espines alineados en una dirección:

$$S_j^z = S \quad S_j^x = S_j^y = 0$$



- Un estado excitado puede ser caracterizada por una desviación pequeña:

$$S_j^z \approx S \quad S_j^x = \varepsilon_j^x S \quad S_j^y = \varepsilon_j^y S \quad \text{con} \quad \varepsilon_j^x \ll 1 \quad \text{y} \quad \varepsilon_j^y \ll 1$$

$$\Rightarrow \frac{dS_j^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} \left[ 2\varepsilon_j^y - \varepsilon_{j-1}^y - \varepsilon_{j+1}^y \right] \quad \frac{dS_j^y}{dt} = -\frac{2JS}{\hbar} \left[ 2\varepsilon_j^x - \varepsilon_{j-1}^x - \varepsilon_{j+1}^x \right]$$

$$\frac{dS_j^z}{dt} \approx 0$$

- Usando ondas planas como soluciones:

$$\varepsilon_j^x = A e^{i(qja - \omega t)} \quad \varepsilon_j^y = B e^{i(qja - \omega t)}$$

$$\frac{d\varepsilon_j^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} [2\varepsilon_j^y - \varepsilon_{j-1}^y - \varepsilon_{j+1}^y] \Rightarrow -i\omega A = \frac{2JS}{\hbar} (2B - B e^{-iqa} - B e^{iqa})$$

$$\Rightarrow -i\omega A = \frac{2JSB}{\hbar} (2 - 2 \cos qa) \Rightarrow -i\hbar\omega A = 4JSB(1 - \cos qa)$$

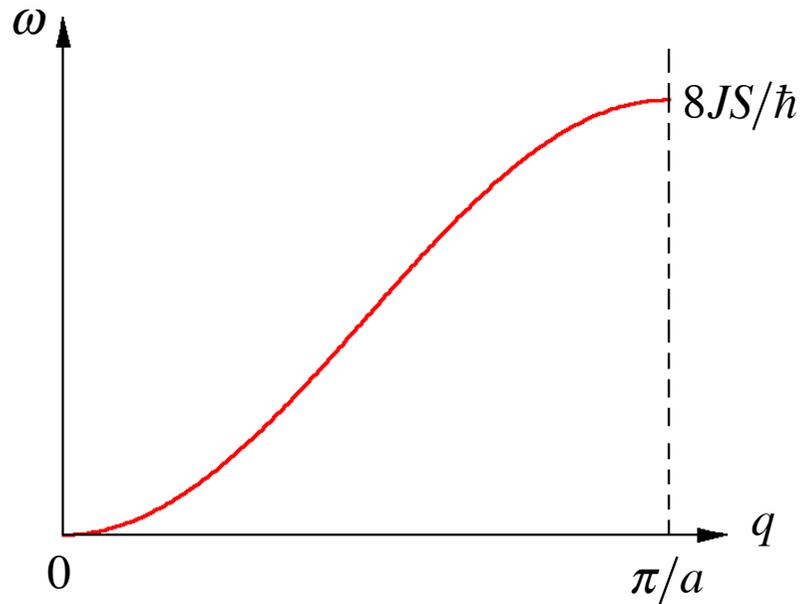
$$\text{y} \quad \frac{d\varepsilon_j^y}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} [2\varepsilon_j^x - \varepsilon_{j-1}^x - \varepsilon_{j+1}^x] \Rightarrow -i\omega\hbar B = 4JSA(1 - \cos qa)$$

- La solución no trivial es

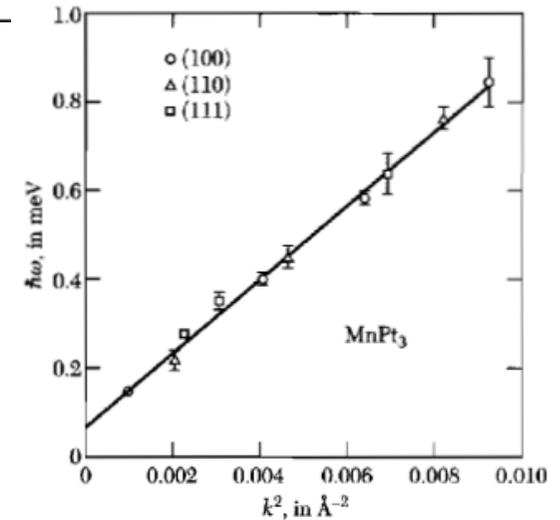
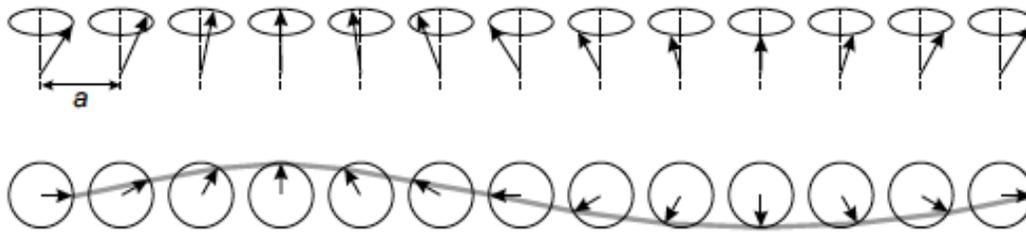
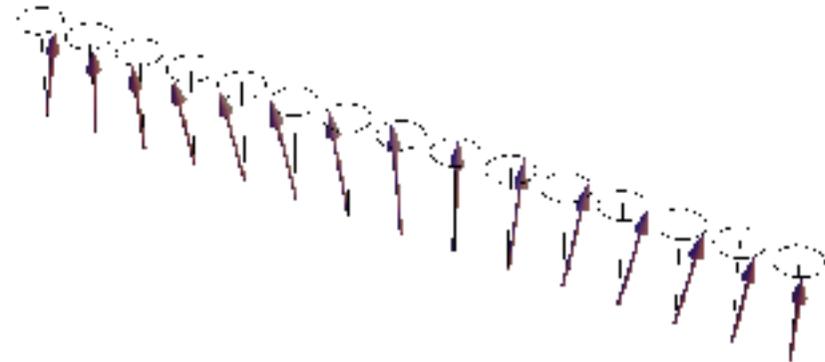
$$A = iB \quad \Rightarrow \quad \text{Las oscilaciones en las direcciones } x \text{ e } y \text{ exhiben un desplazamiento de fase de } 90^\circ$$

- Entonces, la dispersión de las ondas de espín es

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos qa)$$



Como ningún gap aparece a  $\hbar\omega = 0$ , ya las energías de excitaciones más pequeñas pueden crear ondas de spin



- Para pequeños  $q$ :

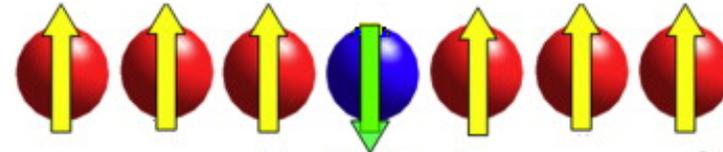
$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos qa) \approx 2JSa^2q^2 = Aq^2$$

- Por dispersión de neutrones Shirane et al. encontraron, los valores  $A = 281$ ,  $500$  y  $364 \text{ meV}\text{\AA}^2$  a  $295 \text{ K}$  en el Fe, Co y Ni, respectivamente.

- La cuantización de las ondas de espín es similar a la de fotones y fonones, y la partícula asociada se llama **magnón**.
- La energía de un modo de frecuencia  $\omega_q$  con  $n_q$  magnones está dada por

$$\varepsilon_q = \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_q$$

- Cabe señalar que los **magnones son bosones** porque cada magnon representa un espín invertido deslocalizado.



Caso espín 1/2

## Excitación térmica de los magnones

- En equilibrio térmico el valor medio del número de magnones excitados en el modo  $q$  está dado por la distribución de Bose-Einstein:

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_q / k_B T) - 1}$$

- El número total de magnones excitados a una temperatura  $T$  es

$$\sum_q n_q = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle$$

- La densidad de magnones  $D(\omega)$  está dado por

$$\hbar\omega = 2JSa^2q^2$$

$$\begin{aligned} D(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{d\omega/dq} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{q^2 \sin^2 \theta d\theta d\phi}{4JSa^2q/\hbar} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2 \hbar}{4JSa^2q} = \frac{\hbar q}{8\pi^2 JSa^2} = \frac{\hbar q}{8\pi^2 JSa^2} = \frac{\hbar \sqrt{\hbar\omega/2JSa^2}}{8\pi^2 JSa^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow D(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{3/2} \omega^{1/2}$$

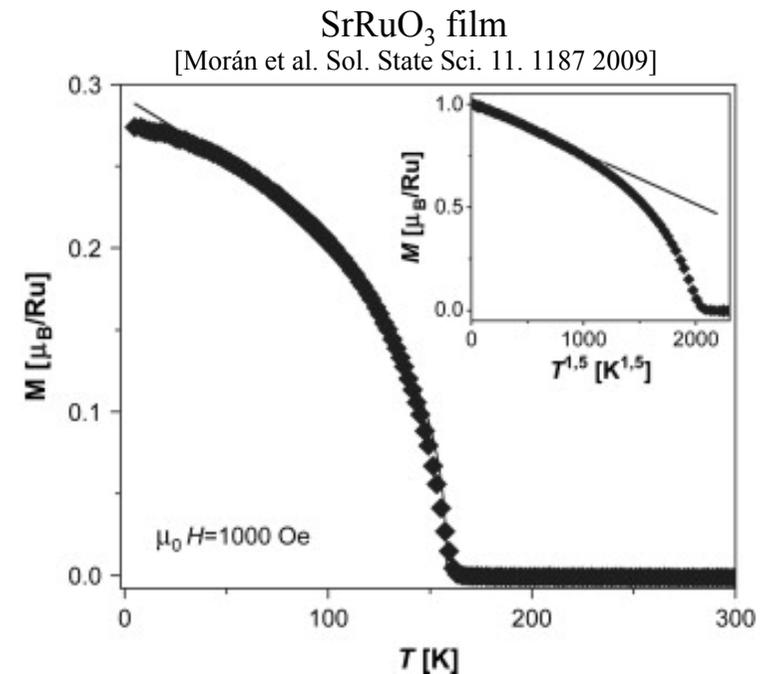
- Entonces el número total de magnones es

$$\begin{aligned} \sum_q n_q &= \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^{1/2}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} 0.0587(4\pi^2) \end{aligned}$$

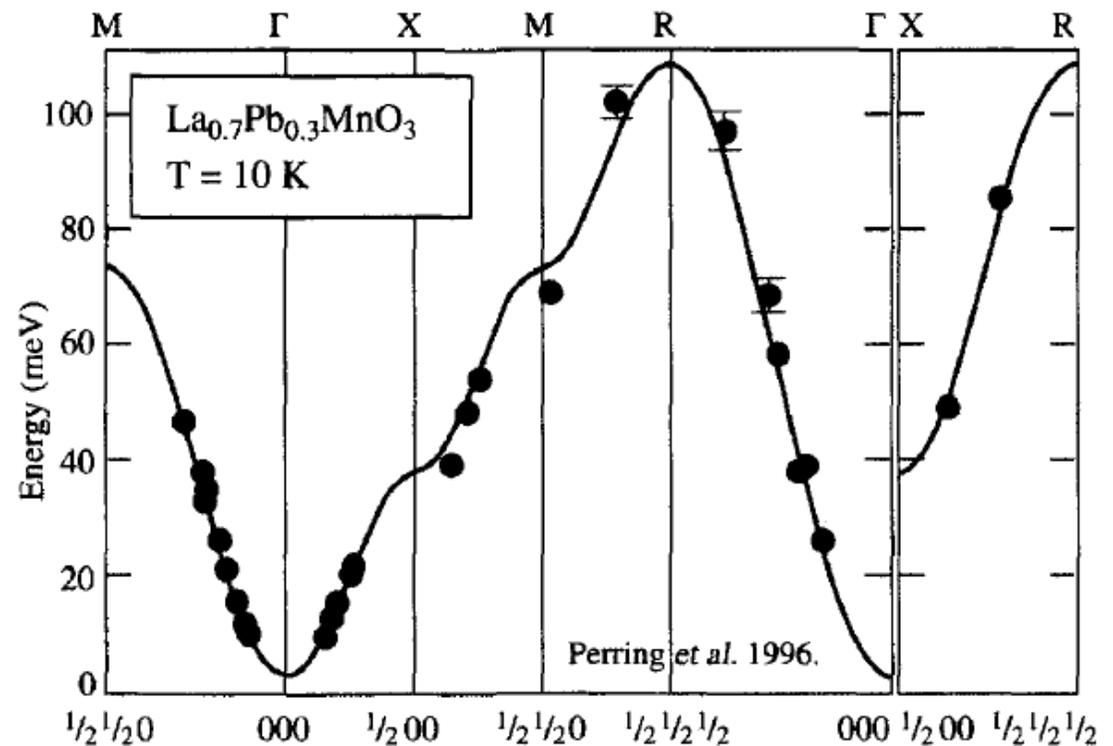
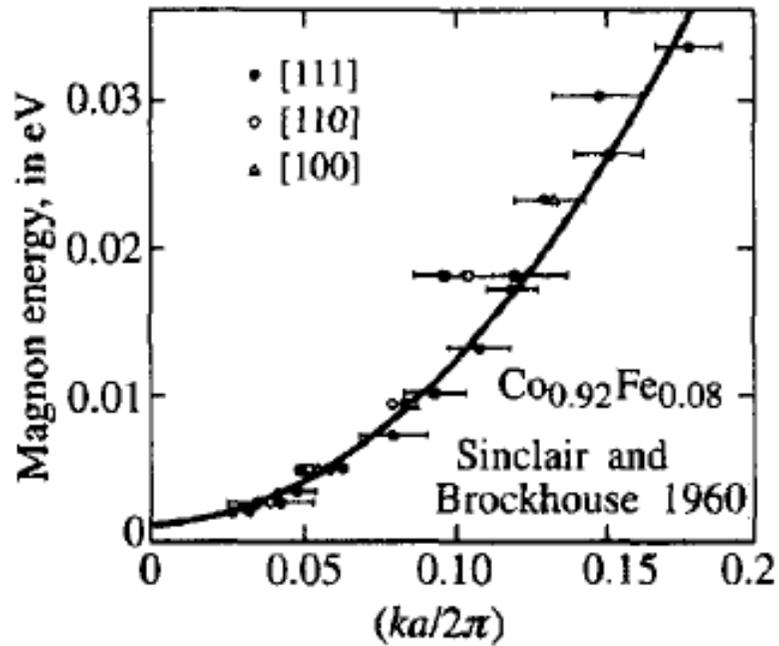
- El número  $N$  de átomos por unidad de volumen es  $b/a^3$  donde  $b = 1, 2, 4$  para las redes sc, bcc, y fcc.
- $(\sum n_q)/NS$  es igual a la variación relativa de la magnetización, entonces

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \left(\sum n_q\right)/NS = \frac{0.0587}{Sb} \left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{3/2} \quad \sum n_q = \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{3/2} 0.0587$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta M}{M(0)} \propto T^{3/2} \quad \text{Ley de Bloch } T^{3/2}$$

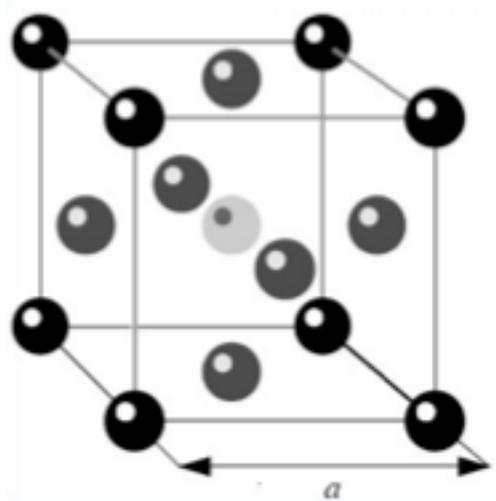


- Medidas de los magnones por scattering inelástico de neutrones



# APENDICES

## Estructura Perovskita



Ca red sc  
O centro de las caras  
Ti centro del cuerpo