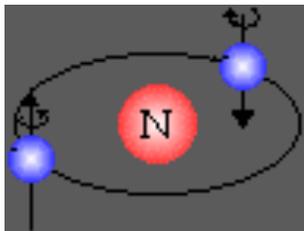


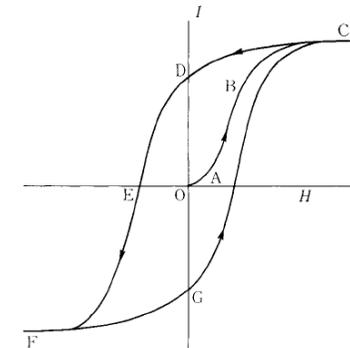


# Magnetismo en Materia Condensada



Dr. José Mejía López

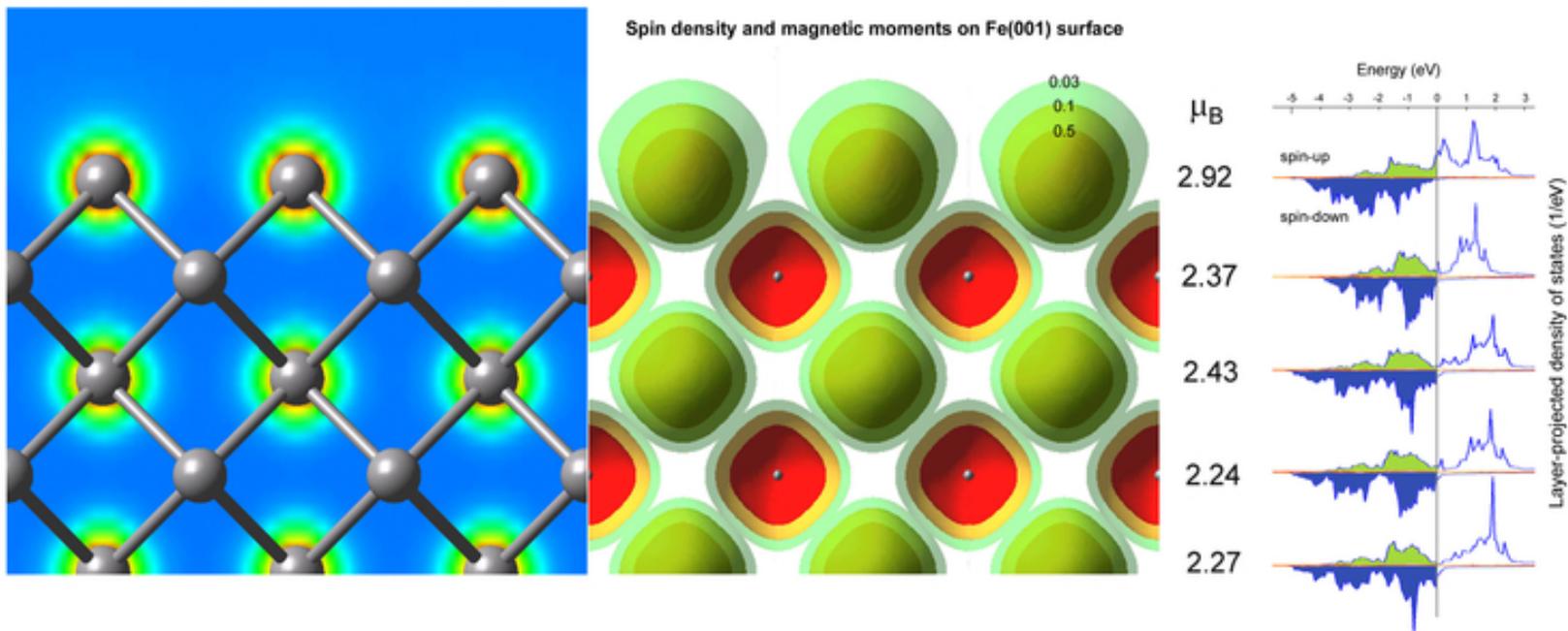
Oficina 6-418  
e-mail: [jmejia@puc.cl](mailto:jmejia@puc.cl)



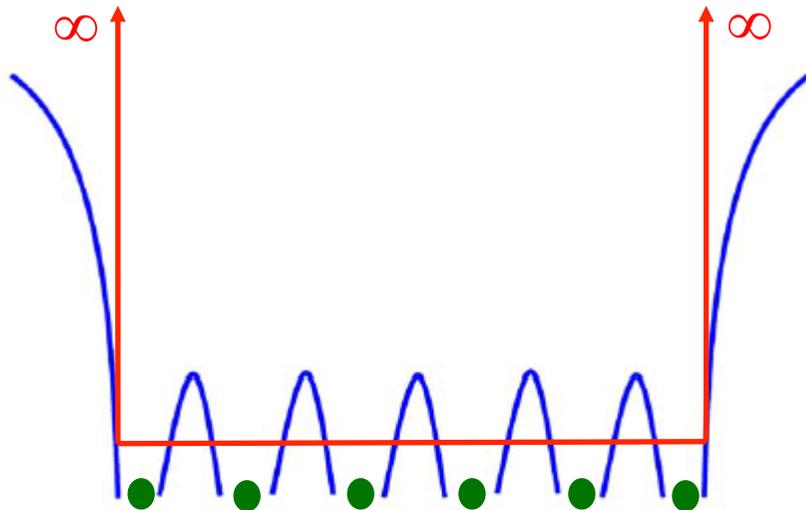
Sitio Web:

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

## Magnetismo en Metales



## Modelo de electrón libre



- Se aproxima el potencial real en un cristal por un pozo de potencial.
- El potencial infinito en los bordes previene el escape de electrones (experimentalmente, corresponde a la función de trabajo de los electrones).
- Llamaremos gas de electrones libres de Fermi a un gas que obedece la estadística de Fermi y el principio de exclusión de Pauli.
- En mecánica cuántica debemos resolver la ec. de Schrödinger.
- Para una partícula en un pozo de potencial se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}$$

- Las funciones de onda tienen la forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- Condiciones periódicas:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \Rightarrow \quad e^{i\vec{k}\cdot\vec{L}} = 1$$

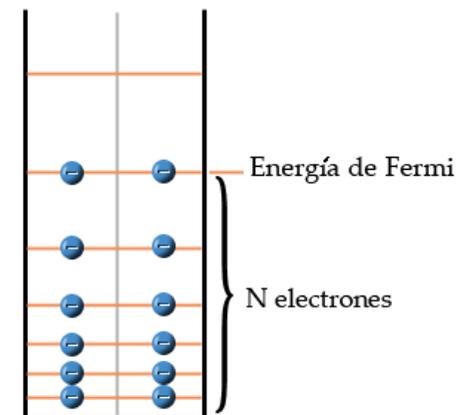
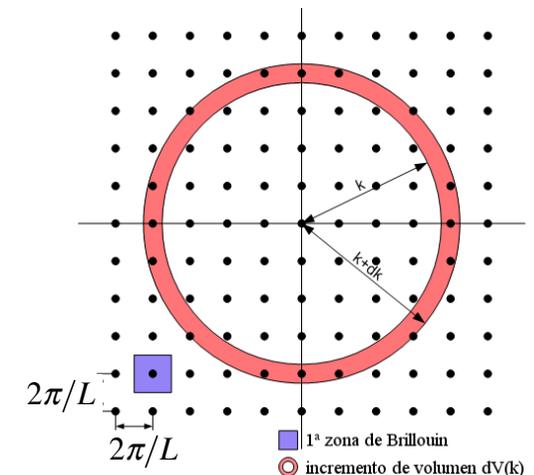
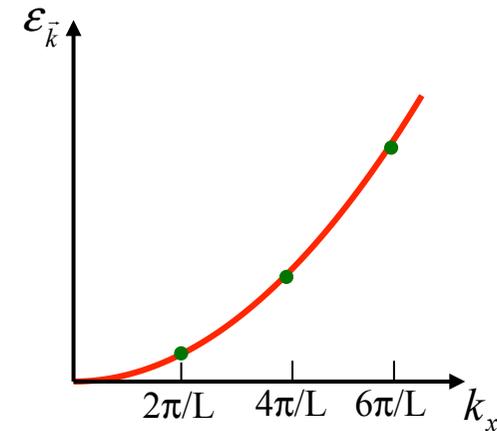
$$\Rightarrow k_i = \frac{2n_i\pi}{L}, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad i = x, y, z$$

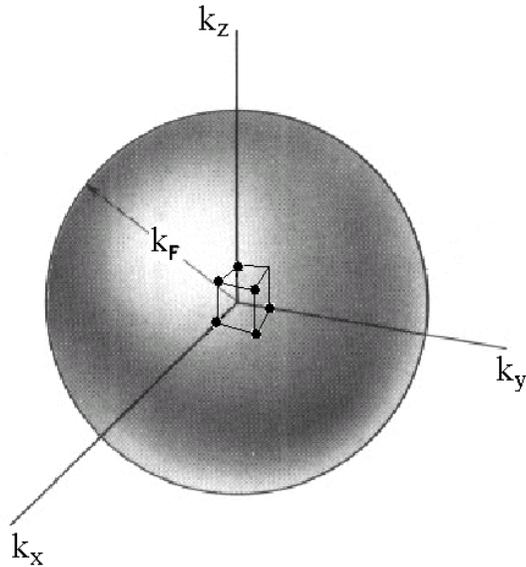
$$\Rightarrow \varepsilon_{\vec{n}} = \frac{4\pi\hbar^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2mL^2}$$

- De acuerdo al Principio de exclusión de Pauli, cada punto puede tener solamente 2 electrones

- Definimos la **energía de Fermi**  $\varepsilon_F$  como la energía del nivel ocupado más alto

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$





$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

- El número total de orbitales es:

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi k_F^3 / 3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

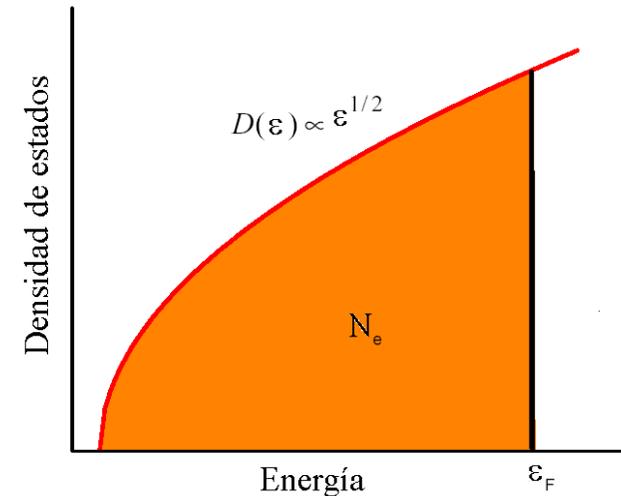
Spin up y down

$$\Rightarrow k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \Rightarrow \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

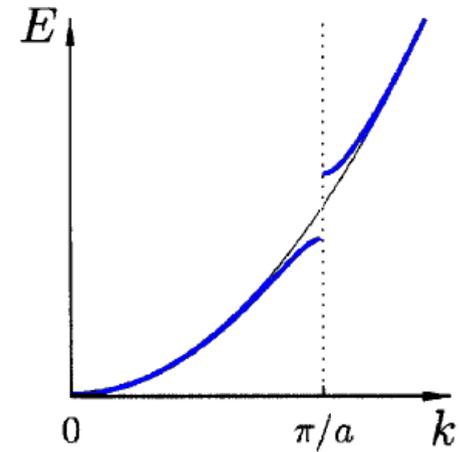
- La Densidad de estados se puede calcular como:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} k^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{3N}{2\epsilon}$$



- En el modelo del electrón libre se ignora el potencial periódico debido a la red.
- Incluyéndole como perturbación (modelo de electrón casi libre) => muy poco efecto excepto cuando  $k$  del electrón está cerca de un vector de la red recíproca (aparecen brechas de energía en la relación de dispersión)



- ¿Qué sucede a  $T > 0$ ?

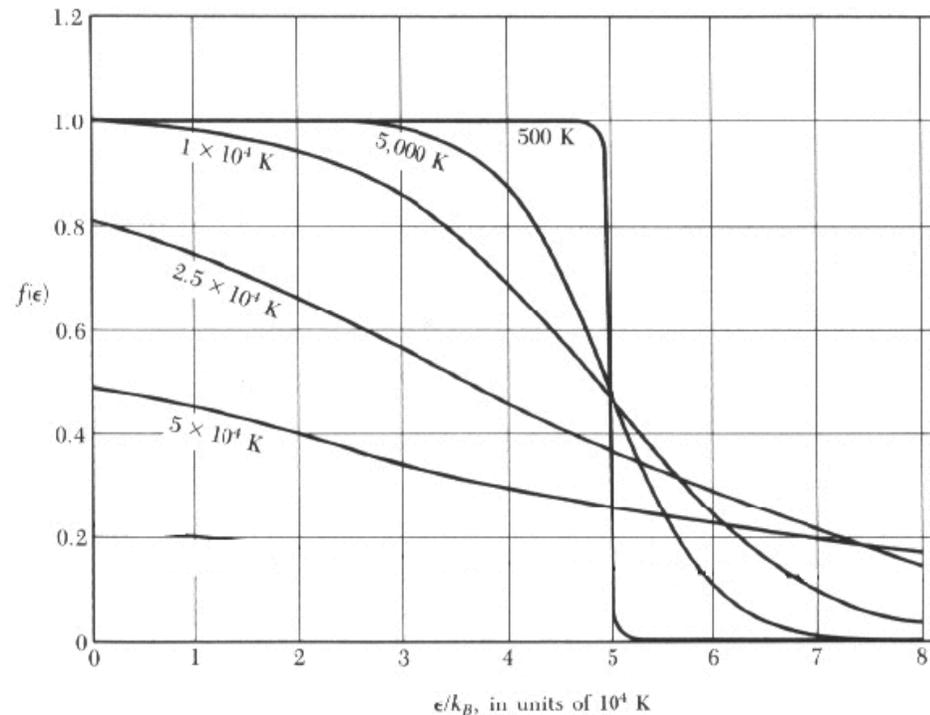
- Probabilidad que un orbital con energía  $\epsilon$  esté ocupado a  $T$ :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

$\mu$  = potencial químico

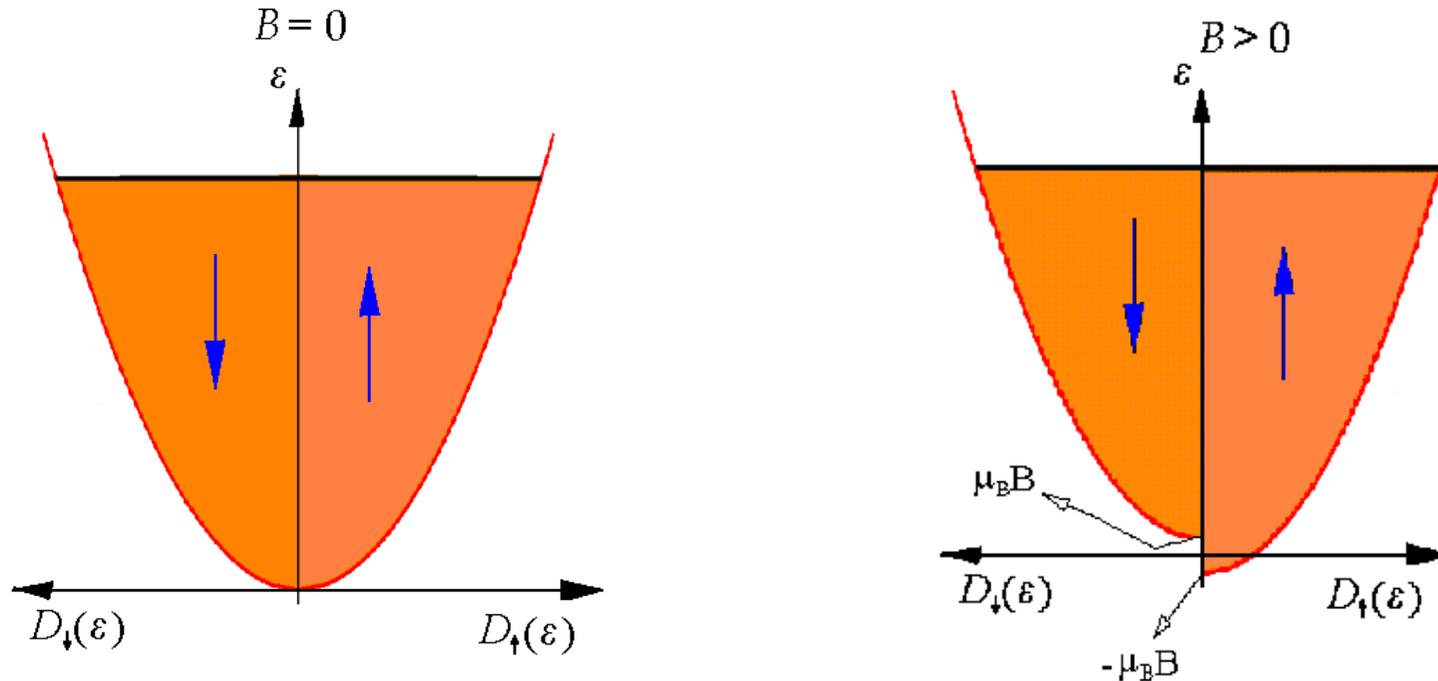
- A temperatura cero:  $\mu = \epsilon_F$
- En el caso de electrones libres

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] + O \left( \frac{T}{T_F} \right)^4$$



## Paramagnetismo de Pauli

- En un metal, los electrones libres tienen espín y pueden alinearse en un campo.



A  $T = 0$ :

$$n_\uparrow = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{\epsilon_F} g(\epsilon + \mu_B B) d\epsilon \quad \gamma \quad n_\downarrow = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{\epsilon_F} g(\epsilon - \mu_B B) d\epsilon$$

con

$$g(\epsilon) \equiv \frac{D(\epsilon)}{V} = \frac{3n}{2\epsilon}$$

$$M = \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = \frac{1}{2} \mu_B \left[ \int_{-\mu_B B}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon + \mu_B B) d\varepsilon - \int_{\mu_B B}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon - \mu_B B) d\varepsilon \right]$$

$$= \frac{1}{2} \mu_B \left[ \int_0^{\varepsilon_F + \mu_B B} g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F - \mu_B B} g(\varepsilon) d\varepsilon \right] = \frac{1}{2} \mu_B \int_{\varepsilon_F - \mu_B B}^{\varepsilon_F + \mu_B B} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

- Si  $B \rightarrow 0$ , por el teorema fundamental del cálculo:

$$M = \frac{1}{2} \mu_B [(2\mu_B B)g(\varepsilon_F)] \Rightarrow \chi^{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

susceptibilidad de Pauli a  $T = 0$

- A  $T > 0$ :

$$n_{\uparrow \downarrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} g(\varepsilon \pm \mu_B B) f(\varepsilon) d\varepsilon \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [g(\varepsilon) \pm \mu_B B g'(\varepsilon)] f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$M = \mu_B^2 B \int_0^{\infty} g'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \mu_B^2 B \left[ \int_0^{\mu} g'(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g''(\varepsilon_F) \right]$$

Expansión de Sommerfeld 

$$M = \mu_B^2 B \left[ g(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g''(\varepsilon_F) \right]$$

pero

$$g(\varepsilon) = g(\varepsilon_F) + (\varepsilon - \varepsilon_F)g'(\varepsilon_F) + O(\varepsilon - \varepsilon_F)^2$$

$$\Rightarrow M = \mu_B^2 B \left[ g(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F)g'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g''(\varepsilon_F) \right]$$

El potencial químico lo obtenemos a partir de:

$$n_{\uparrow} \approx \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [g(\varepsilon) \pm \mu_B B g'(\varepsilon)] f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\cancel{n} = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)$$

El número de partículas no depende de  $T$

$$= \cancel{n} + (\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + O(\mu - \varepsilon_F)^2 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)$$

$$\Rightarrow \mu \approx \varepsilon_F + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}$$

Entonces,

$$M = \mu_B^2 B \left[ g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{g'^2(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} + g''(\varepsilon_F) \right) \right]$$

Por lo tanto:

$$M = \mu_B^2 B \left[ g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} + g''(\epsilon_F) \right) \right]$$

$$\chi(T) = \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \left( \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} \right)^2 - \frac{g''(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)} \right] \right\}$$

- En el caso de electrones libres

$$g(\epsilon) = A\epsilon^{1/2}, \quad g'(\epsilon) = \frac{1}{2} A\epsilon^{-1/2}, \quad g''(\epsilon) = -\frac{1}{4} A\epsilon^{-3/2}$$

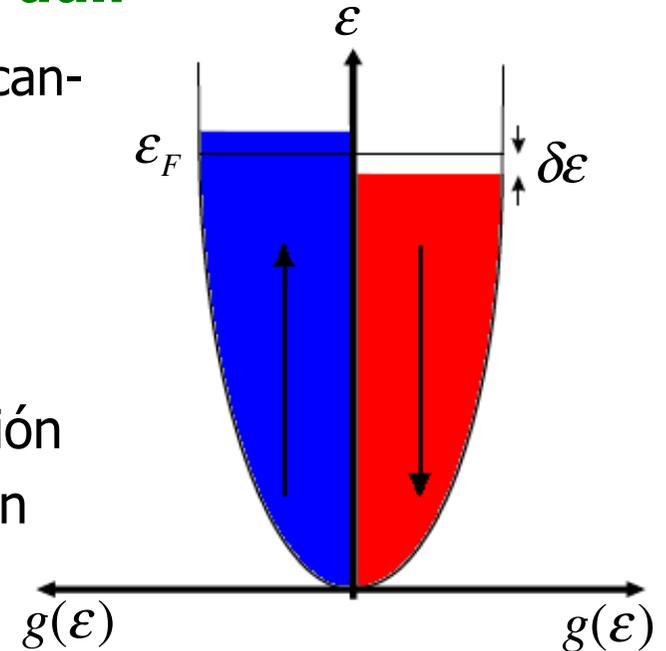
$$\Rightarrow \chi(T) = \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \left( \frac{\epsilon_F^{-1/2}}{2\epsilon_F^{1/2}} \right)^2 - \frac{-\epsilon_F^{-3/2}}{4\epsilon_F^{1/2}} \right] \right\}$$

$$\Rightarrow \chi^{Pauli}(T) = \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

prácticamente independiente de la temperatura ( $T \ll T_F$ )

## Ferromagnetismo de Pauli

- El momento magnético por átomo de hierro en las cantidades de estado sólido a  $2.2 \mu_B$   
=> una descripción con momentos magnéticos localizados falla
- FM itinerante: se caracteriza por una magnetización debido a un desdoblamiento espontáneo del espín de la banda de valencia



- El aumento en la energía cinética debido al desplazamiento de las bandas es

$$\Delta\epsilon_{kin} = \frac{1}{2} \underbrace{g(\epsilon_F)}_{\text{Número de electrones que se movieron}} \underbrace{\delta\epsilon \cdot \delta\epsilon}_{\text{Ganancia de energía por cada electrón}}$$

Número de electrones que se movieron

Ganancia de energía por cada electrón

pero

$$n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F + \delta\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F - \delta\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon = g(\epsilon_F) \delta\epsilon$$

$$g(\varepsilon_F)\delta\varepsilon = n_\uparrow - n_\downarrow = n\zeta \quad \text{con} \quad \zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n} \quad (\text{magnetización reducida})$$

$$\Rightarrow \delta\varepsilon = \frac{n\zeta}{g(\varepsilon_F)}$$

Entonces

$$\Delta\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \cdot \delta\varepsilon = \frac{(n\zeta)^2}{2g(\varepsilon_F)}$$

¿Cuánto es la ganancia debido a la interacción de la magnetización con el campo molecular?

- En la aproximación de campo medio:

$$B_m = \lambda M = \lambda \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow) \quad \Rightarrow \quad \Delta\varepsilon_m = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{B}_m = -\frac{1}{2} \lambda \mu_B^2 (n_\uparrow - n_\downarrow)^2$$

Definimos

$$U = \lambda \mu_B^2$$

(parámetro de Stoner-Hubbard que es una medida de la energía de Coulomb)

$$\Rightarrow \Delta\varepsilon_m = -\frac{1}{2} U n^2 \zeta^2$$

- Luego, el cambio en la energía total será

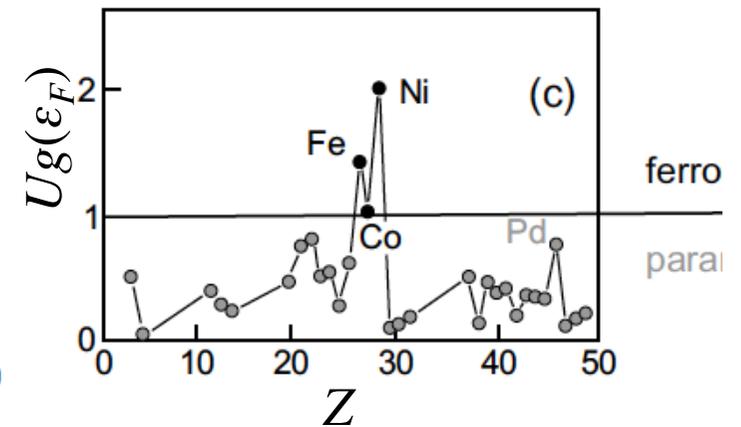
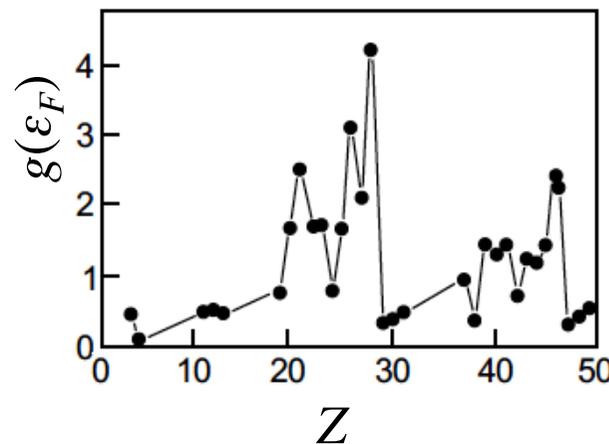
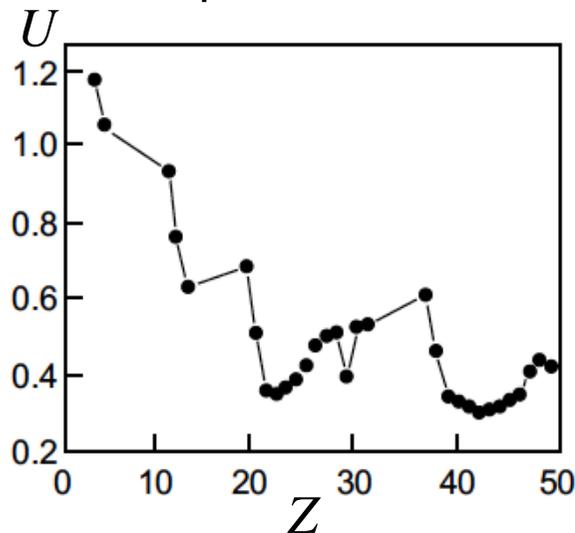
$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{kin} + \Delta\varepsilon_m = \frac{(n\zeta)^2}{2g(\varepsilon_F)} - \frac{1}{2}Un^2\zeta^2$$

$$\Rightarrow \Delta\varepsilon = \frac{n^2}{2g(\varepsilon_F)}\zeta^2 [1 - Ug(\varepsilon_F)]$$

- Por lo tanto, un desdoblamiento espontáneo del espín se da para  $\Delta\varepsilon < 0$ , i.e

$$1 - Ug(\varepsilon_F) < 0$$

que se conoce como **criterio Stoner** para el ferromagnetismo



- Para  $Ug(\epsilon_F) < 1$ ,  $M_{\text{espontánea}} = 0$ , pero la susceptibilidad magnética es diferente de  $\chi^{\text{Pauli}}$  por la interacción Coulombiana:
- El cambio en la energía en presencia de un campo magnético es

$$\Delta\epsilon = \frac{n^2}{2g(\epsilon_F)} \zeta^2 [1 - Ug(\epsilon_F)] - MB = \frac{M^2}{2\mu_B^2 g(\epsilon_F)} [1 - Ug(\epsilon_F)] - MB$$

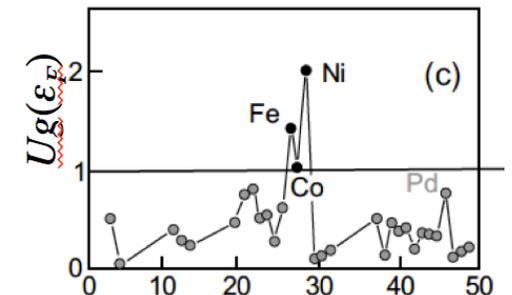
- El mínimo es alcanzado cuando

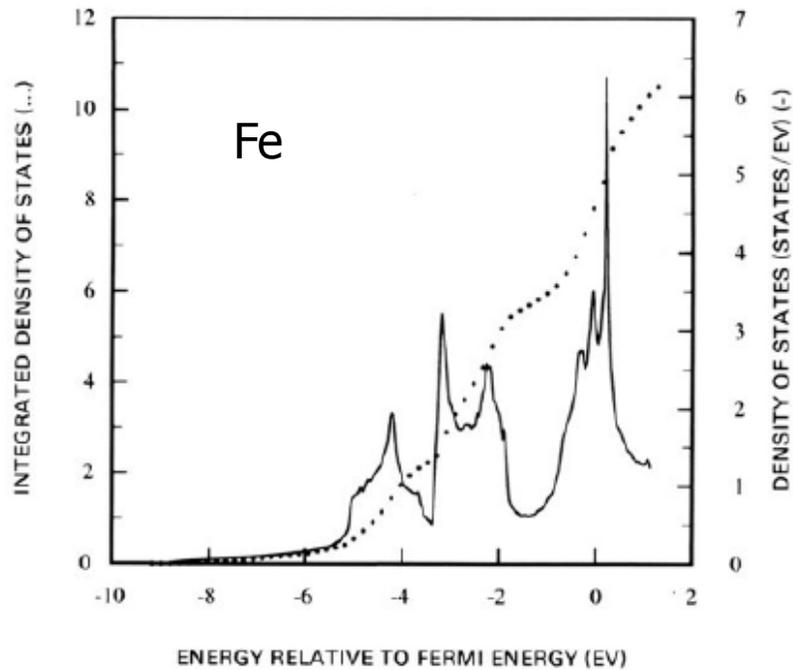
$$0 = \frac{\partial\Delta\epsilon}{\partial M} = \frac{M}{\mu_B^2 g(\epsilon_F)} [1 - Ug(\epsilon_F)] - B \quad \Rightarrow \quad M = \frac{\mu_B^2 g(\epsilon_F)}{1 - Ug(\epsilon_F)} B$$

$$\Rightarrow \quad \chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F)}{1 - Ug(\epsilon_F)} = \frac{\chi^{\text{Pauli}}}{1 - Ug(\epsilon_F)}$$

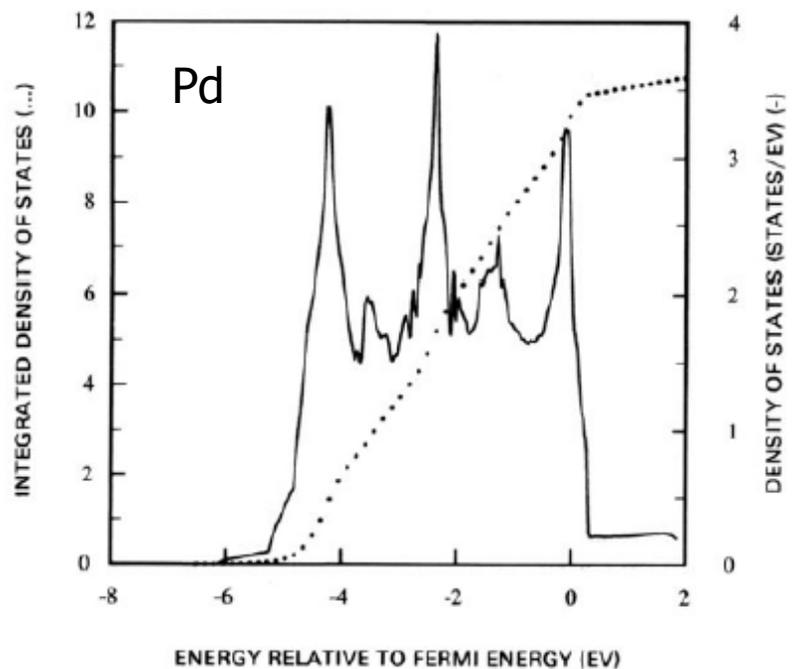
i.e.  $\chi > \chi^{\text{Pauli}}$  debido a la interacción Coulombiana.

- Ejem. en el Paladio ( $^{46}\text{Pd}$ ) el criterio Stoner no se cumple, pero  $Ug(\epsilon_F)$  es significativamente mayor que cero  $\Rightarrow$  exhibe una mayor susceptibilidad de Pauli  $\Rightarrow$  Pd es "casi" ferromagnético.

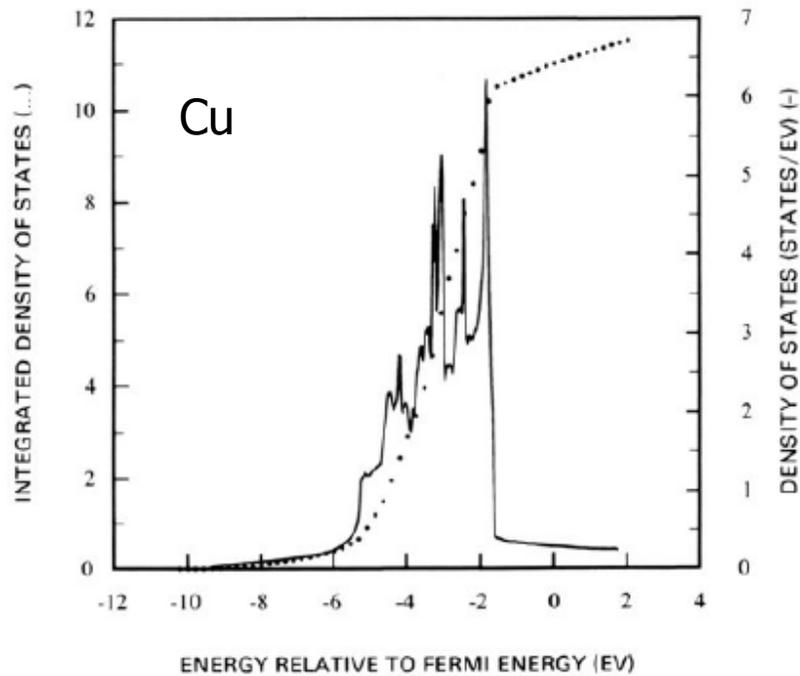




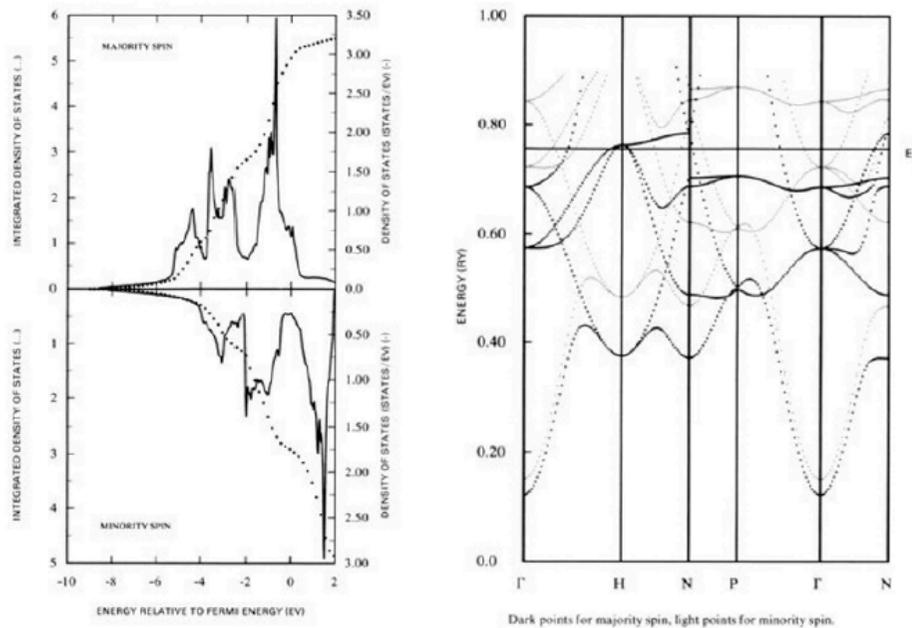
DOS calculada sin polarización (i.e, para el caso paramagnético). Un valor grande del DOS se produce directamente en la energía Fermi, es decir el FM parece probable debido al criterio de Stoner



El DOS del Pd también presenta una valor grande en la  $E_F$ , el cual apunta a un comportamiento "casi" magnético.

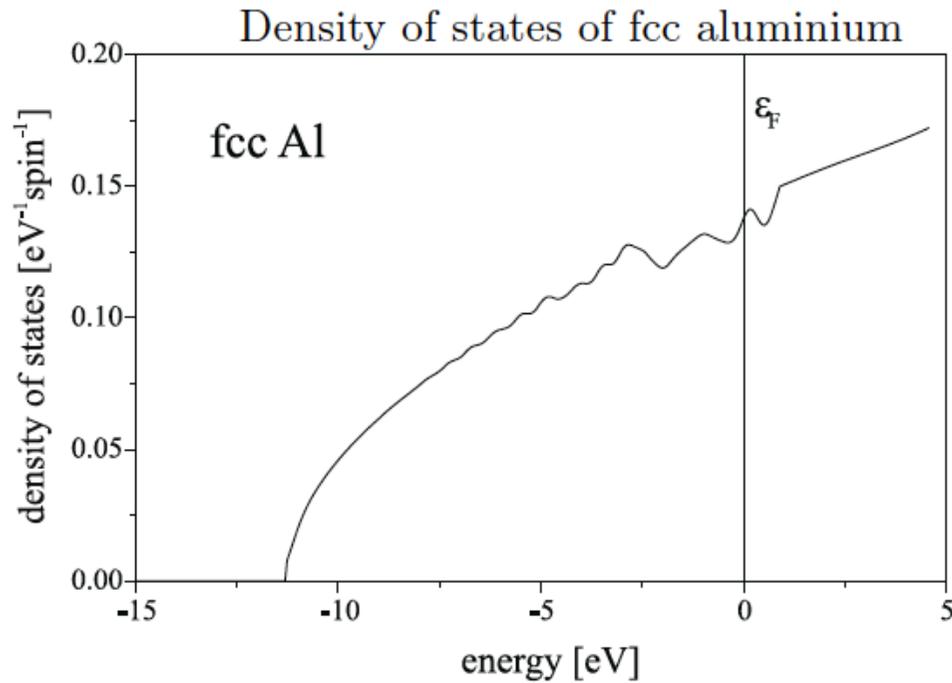


Una situación muy diferente está presente para los metales nobles como el Cu. El bajo valor del DOS en la  $E_F$  indica un elemento no magnético.



Tomando en cuenta la polarización, el DOS se comporta de manera diferente para los electrones mayoritarios y minoritarios.

# APENDICES



La banda casi parabólica es obvia y es típico de los electrones de valencia (s y p) de metales simples (sin electrones d), que muestran un comportamiento de electrón libre.

Las "ondas" alrededor de la energía de Fermi son causadas por la estructura de bandas y se denominan "singularidades de Van Hove".



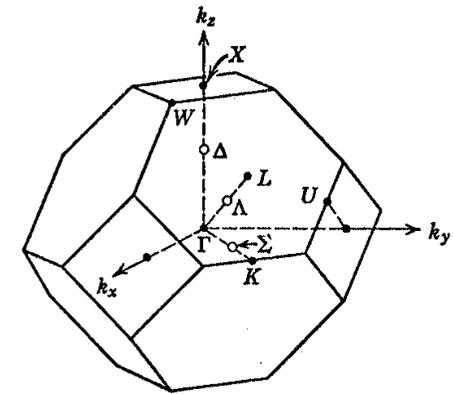
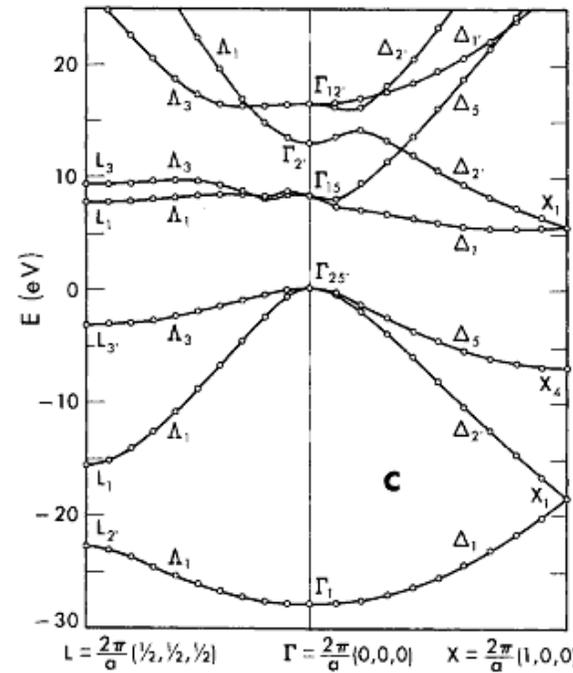
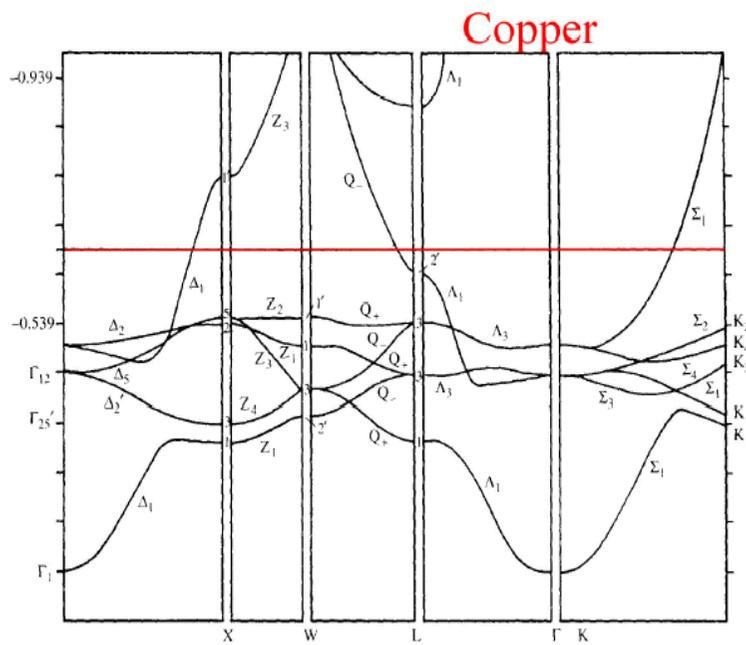
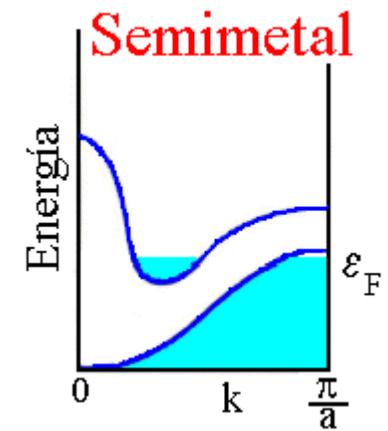
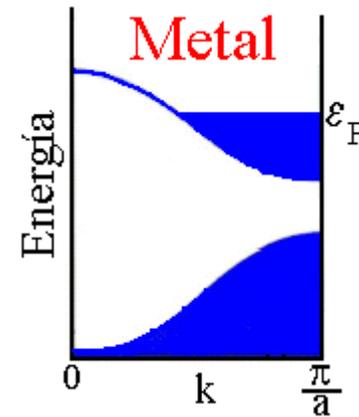
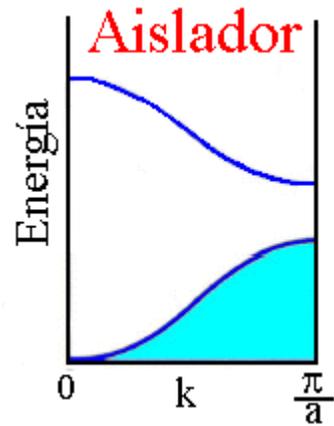
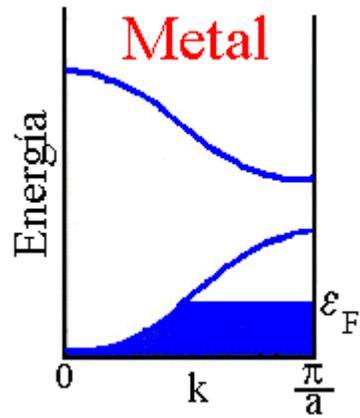


FIG. 1. The electronic band structure of diamond.



## Expansión de Sommerfeld

$$\text{Si } f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad H(\varepsilon) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 0 \quad \text{y} \quad H(\varepsilon) < \varepsilon^n \quad \varepsilon \rightarrow +\infty$$

entonces

$$\int_0^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu}$$

con

$$a_n = \left( 2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \left( 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n \right)$$

Donde  $B_n$  son conocidos como números de Bernoulli:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}$$

