

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias



CALOR ESPECIFICO DE FERRIMAGNETOS

T E S I S
Que Para Obtener el Título de:
F I S I C O
P r e s e n t a

Ana María Sánchez Mora

México D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Luis Enrique Sansores, director de este trabajo.

A la doctora Julia Tagüeña de Martínez.

Al centro de investigación de materiales de la UNAM.

Para Arturo, Luis Felipe y mis papás.

INDICE

	Página
INTRODUCCION.	I
CAPITULO I. FERRIMAGNETISMO.	1
Sección 1. Materiales magnéticos.	1
Diamagnetismo.	
Paramagnetismo.	
Ferromagnetismo.	
Antiferromagnetismo.	
Sección 2. Ferrimagnetismo.	27
Ondas de espín en ferrimagnetos.	
 CAPITULO II. MATERIALES FERRIMAGNETICOS Y SUS ESTRUCTURAS CRISTALINAS.	 38
Ferritas.	
Ilmenitas.	
Magnetoplumbita.	
Oxidos hexagonales complejos.	
Granates.	
Compuestos tipo NiAs.	
Otros compuestos.	
 CAPITULO III. TEORIA DEL CALOR ESPECIFICO EN SOLIDOS.	 50
Calor específico magnético.	

CAPITULO IV. MEDICIONES DEL CALOR	
ESPECIFICO EN FLRRIMAGNETOS.	62
Tabla comparativa de resultados experimentales.	74
CONCLUSIONES.	82
REFERENCIAS.	85

INTRODUCCION

El magnetismo es uno de los fenómenos físicos cuyo conocimiento se remonta a la antigüedad. Ya antes de Cristo se conocía la magnetita y sus propiedades como imán natural. Como este mineral se encontró en abundancia en Magnesia, Asia Menor, se le llamó magnetita, de la que se derivó la palabra magnetismo.

En el siglo II d. C. se descubrieron las propiedades de la aguja magnética y se le utilizó como brújula en los viajes. Las investigaciones científicas sobre el magnetismo las inició W. Gilbert en el siglo XVI, estudiando el magnetismo terrestre y la inducción magnética; encontró que un imán pierde su magnetismo a altas temperaturas.

A fines del siglo XVIII se inició el más fructífero período del estudio de la electricidad y el magnetismo. En esta época se descubrió la ley de Coulomb sobre la interacción magnética entre dos polos magnéticos. El magnetismo debido a las corrientes eléctricas fue investigado a principios del siglo XIX por Oersted, Ampère, Biot y Savart. Durante este período, Faraday descubrió el diamagnetismo, Joule la magnetostricción, P. Curie la ley de Curie y Ewing el fenómeno de histéresis.

El primer científico que estudió los fenómenos magnéticos desde el punto de vista atomístico fue Ewing, quien trató de explicar el fenómeno de la histéresis en términos de una interacción magnética entre "imanes moleculares". Langevin y P. Weiss tuvieron éxito al interpretar correctamente los fenómenos del paramagnetismo y el ferromagnetismo, respectivamente, desde el punto de vista atomístico.

A principios del siglo XX se inicia una fuerte corriente de investigación magnética. El progreso en el conocimiento moderno del magnetismo ha dependido en gran parte del progreso -

de la teoría cuántica.

Entre 1913 y 1925 se empezó a conocer la estructura de la materia. En 1921 se probó que el electrón posee un momento magnético intrínseco o espín, además del momento angular orbital y magnético.

Por otra parte, se descubrió que sólo los espines participan en las propiedades magnéticas de los sólidos ferromagnéticos, y Hund enunció en 1927 las reglas concernientes al momento magnético espontáneo de un átomo o ión libre.

Entre 1923 y 1926 se crea la mecánica cuántica ondulatoria y en 1928, Dirac le incorpora la relatividad, prediciendo correctamente el espín electrónico. Ese mismo año Heisenberg y casi simultáneamente Dirac, explican el ferromagnetismo en términos del intercambio, combinación del principio de exclusión de Pauli y el traslape físico de las funciones de onda electrónicas. Heisenberg, Dirac, Van Vleck y Slater, entre otros, contribuyen a desarrollar la noción de intercambio y trabajan en el formalismo de los operadores para tratarlo.

Anteriormente, en 1925, surgió la formulación de Lenz-Ising del problema del ferromagnetismo. En ésta, los espines se encuentran colocados a intervalos regulares en una cadena unidimensional y cada espín puede tomar los valores ± 1 . Este modelo se podía resolver exactamente, siempre que la interacción entre espines estuviera limitada a los primeros vecinos.

Hacia 1930, los fundamentos de la teoría electrónica moderna de la materia habían sido establecidos y se inició una época de consolidación basada en ésta. En muchos aspectos, el conocimiento de las propiedades magnéticas de varios tipos de sólidos podía considerarse completo. Pero faltaba por describir la clase de estructuras ordenadas de sólidos magnéticos, no ferromagnéticos. También era necesario el hallazgo de dos importantes instrumentos para la investigación: la difracción de neutrones y la resonancia magnética, que han permitido a los investigadores modernos estudiar a los sólidos desde su

III

interior.

La introducción de las matrices de espín por Pauli, mostró que el espín es una cantidad vectorial, $\vec{S}$, y el requerimiento de que la interacción entre dos espines sea un escalar isotrópico, condujo a Dirac a la formulación explícita del operador

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

como el ingrediente esencial en la interacción magnética. El coeficiente de este operador es precisamente el mencionado intercambio y resulta ser una función de la fuerza electrostática entre los electrones.

Con estos datos incluidos en el hamiltoniano magnético, Bloch en 1930 descubre que las ondas de espín son las excitaciones elementales. Utilizando la estadística de Bose-Einstein, Bloch mostró que un número muy grande de éstas podía ser excitado térmicamente a cualquier temperatura y encontró para la magnetización I de un ferromagneto la ley $I(T) \approx I_0 [1 - (\frac{T}{\theta})^{3/2}]$, donde T es la temperatura y θ una constante llamada temperatura de Curie.

En 1932, Néel propone las ideas de antiferromagnetismo y ferrimagnetismo para explicar la susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura de algunos metales. Para los antiferromagnetos, supone la existencia de dos subredes con espines antiparalelos debido a interacciones de intercambio negativas.

En el caso de los compuestos ferrimagnéticos, estos poseen propiedades magnéticas que se asemejan cualitativamente a las de los metales ferromagnéticos, en el sentido de que exhiben una magnetización espontánea I_0 , que desaparece a una temperatura crítica. Sin embargo, existen entre ambos diferencias cuantitativas notables. En particular, las curvas de I_0 vs. T para los ferrimagnetos muestran una mayor variedad de formas que

IV

las de los ferromagnetos y su susceptibilidad a temperaturas superiores a la crítica sigue una ley

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} + \frac{\sigma}{T - \theta_f}$$

con C , χ_0 , σ y θ_f , constantes, en contraste con la de los ferromagnetos:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}.$$

Estas y otras diferencias fueron inicialmente explicadas por Néel, suponiendo que las interacciones entre los iones magnéticos en estos materiales también son negativas, favoreciendo el alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos vecinos. Como resultado de esto, el ordenamiento magnético en un cristal ferrimagnético involucra dos o más subredes interpenetradas, con magnetizaciones espontáneas en direcciones opuestas.

Debido a que hay entropía asociada al ordenamiento magnético, deberá esperarse una contribución magnética al calor específico que podría arrojar luz sobre el ferrimagnetismo y los fenómenos magnéticos en general.

Sin embargo, se han llevado a cabo muy pocos estudios del calor específico en materiales magnéticos y unos cuantos en ferromagnetos a bajas temperaturas, donde únicamente intervienen los estados excitados más bajos y mejor comprendidos que involucran unos cuantos espines desordenados. En la interpretación de estas mediciones se ha intentado separar la contribución magnética al calor específico, de la contribución de la red, utilizando el hecho de que ésta última varía como T^3 a muy bajas temperaturas. Existen evidencias de que, para algunos materiales, la contribución magnética varía como $T^{3/4}$ abajo de 10°K y esto concuerda cualitativamente con la teoría de las ondas de espín.

En este trabajo nos proponemos hacer una revisión de la teoría del magnetismo y muy en particular, de los ferrimagnetos, para hacer destacar la importancia que tiene el estudio de estos materiales y en especial el estudio de sus calores específicos, haciendo hincapié en los resultados experimentales que sobre este problema se han obtenido hasta la fecha.

En el capítulo I estudiamos los principales tipos de materiales magnéticos. El paramagnetismo, según la teoría de Langevin y el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo según la teoría del campo molecular de Weiss. Luego introducimos el concepto de intercambio y el hamiltoniano de Heisenberg; en base a esto, obtenemos la relación de dispersión para las ondas de espín ferro y antiferromagnéticas, así como la ley de Bloch del ferromagnetismo.

Pasamos después a estudiar el ferrimagnetismo con el enfoque de la teoría del campo molecular aplicada a las subredes y posteriormente, utilizando el enfoque de las ondas de espín, obteniendo la relación de dispersión para ferrimagnetos.

En el capítulo II, analizamos brevemente los principales materiales ferrimagnéticos y sus estructuras cristalinas, así como algunas de sus propiedades magnéticas.

El capítulo III trata de la teoría del calor específico de los sólidos. Estudiamos la ley de Dulong y Petit y los modelos de Einstein y Debye. Para completar el tema vemos también el calor específico electrónico. Obtenemos expresiones para el calor específico de ferro y ferrimagnetos en base a la teoría de las ondas de espín y, para comparar, también en base a la teoría del campo molecular.

Finalmente, en el capítulo IV vemos el por qué de la importancia de medir calores específicos de ferrimagnetos y analizamos los principales experimentos realizados hasta ahora y los comparamos. Por último, hemos presentado las dificultades al preparar muestras ferrimagnéticas y las características ideales de éstas para un estudio experimental adecuado, así co-

VI

mo un método calorimétrico de gran exactitud que es posible --
aplicar en futuros estudios experimentales.

CAPITULO I

FERRIMAGNETISMO

Sección 1. Materiales magnéticos.

Las sustancias que en mayor o menor grado se magnetizan - al aplicarles un campo magnético son materiales magnéticos. -- Existen varios tipos de materiales magnéticos, cada uno de los cuales está caracterizado por una estructura magnética propia.

El momento magnético por unidad de volumen de una sustancia magnética se llama intensidad de magnetización, I . La relación entre I y el campo magnético H se puede expresar como $I = \chi H$, donde χ es la susceptibilidad magnética. En algunos casos χ es negativa; en otros, la relación I vs. H no es lineal, sino que depende de la intensidad de H . El tipo de comportamiento de χ puede interpretarse en términos de la estructura magnética de cada material. Podemos clasificar los tipos de magnetismo en: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

Diamagnetismo.

Los materiales diamagnéticos presentan un magnetismo muy débil en el cual hay una magnetización opuesta a la dirección del campo aplicado. La susceptibilidad es negativa y del orden de 10^{-4} . El diamagnetismo resulta de la perturbación de los movimientos orbitales de los electrones debido a la fuerza que - estos experimentan en la presencia de un campo magnético. Esta perturbación se manifiesta como un flujo magnético que tiende a oponerse al efecto del campo (ley de Lenz).

Paramagnetismo.

En el paramagnetismo, χ es proporcional al campo H . El orden de magnitud de χ va de 10^{-5} a 10^{-4} y es positiva. Las sustancias paramagnéticas contienen átomos o iones magnéticos cu-

yos espines pueden, más o menos libremente, cambiar sus direcciones. A temperaturas finitas, los espines toman orientaciones aleatorias debido a la agitación térmica. Al aplicar un campo, las orientaciones promedio de los espines cambian ligeramente de manera que tienden a alinearse con el campo, dando lugar a una magnetización inducida paralela al campo aplicado. Veamos en qué consiste la teoría de Langevin del paramagnetismo (1).

Supongamos un material paramagnético en el que cada momento magnético atómico está dado por n espines paralelos entre sí. El momento magnético atómico será entonces $M = n\mu_B$, donde μ_B es el magnetón de Bohr.

Vamos a suponer también que los momentos magnéticos atómicos del sistema no interaccionan entre sí, es decir, pueden -- apuntar en cualquier dirección. Si aplicamos un campo H a ese conjunto de momentos, sobre cada uno de ellos va a actuar una fuerza $-MH \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre la dirección de H y la del momento M . Esta fuerza va a tratar de alinear a M en la dirección de H , a lo cual se va a oponer la agitación -- térmica con energía del orden de $k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann. La energía potencial de un momento M en el campo H es $U_H = -MH \cos \theta$.

Vamos a calcular ahora la magnetización de un sistema paramagnético con N momentos atómicos por unidad de volumen. Sea $n(\theta) d\theta$ el número de momentos en la unidad de volumen que hacen un ángulo entre θ y $\theta + d\theta$ con la dirección de H . Este número debe ser proporcional al ángulo sólido $2\pi \sin \theta d\theta$ y a la distribución de Boltzmann de los momentos, $\exp(MH \cos \theta / k_B T)$.

Entonces, $n(\theta) d\theta = 2\pi n_0 e^{(MH \cos \theta / k_B T)} \sin \theta d\theta$, donde n_0 es un -- factor de proporcionalidad tal que

$$\int_0^\pi n(\theta) d\theta = 2\pi n_0 \int_0^\pi e^{(MH \cos \theta / k_B T)} \sin \theta d\theta = N.$$

La magnetización está dada por $I = \int_0^\pi M \cos \theta n(\theta) d\theta$. Sus

tituyendo las relaciones anteriores e integrando con $\alpha = \frac{MH}{k_B T}$, tenemos

$$I = NM(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha}) = NM \mathcal{L}(\alpha)$$

donde la función $\mathcal{L}(\alpha)$ es la función de Langevin, tal que si $\alpha \rightarrow \infty$, $\mathcal{L}(\alpha) \rightarrow 1$; por lo tanto si $H \rightarrow \infty$, $I \rightarrow NM$, es decir, los momentos tienden a alinearse perfectamente. En la práctica es necesario aplicar campo muy intensos y temperaturas muy bajas para llegar a la saturación.

Para $\alpha \ll 1$, $\mathcal{L}(\alpha) = \alpha/3 + \dots$; entonces $I \approx NM^2 H / 3k_B T$ y

$$\chi = \frac{NM^2}{3k_B T}$$

que es la ley de Curie y da la dependencia de la susceptibilidad de una sustancia paramagnética con la temperatura.

Ferromagnetismo.

En el caso del ferromagnetismo, un campo magnético pequeño no basta para magnetizar una sustancia, la cual permanece magnetizada aún cuando se retire el campo externo y a pesar de la agitación térmica a temperatura ambiente. La explicación a este fenómeno es que los momentos magnéticos atómicos en una sustancia ferromagnética interactúan fuertemente entre sí y tienden a alinearse paralelamente de manera espontánea.

P. Weiss (2) postuló la existencia de un fuerte campo magnético interno al que llamó campo molecular, para explicar la tendencia de los momentos magnéticos atómicos a alinearse y expresó ese campo como $H_m = w I$, donde w es un factor de proporcionalidad que luego consideraremos.

Supongamos que el momento magnético atómico está compuesto de n espines, $M = n\mu_B$, y que cada momento sufre la influencia del campo molecular que es proporcional a la magnetización de sus alrededores. Vamos a aplicar un campo magnético H

paralelo a la magnetización promedio I del sistema; entonces - cada momento atómico tiene una energía potencial $U_{\mu} = -M(H + wI) \cos \theta$. Siguiendo los lineamientos de la teoría de Langevin obtenemos que la magnetización promedio es

$$I = NM \alpha^L \left(M \frac{H + wI}{k_B T} \right).$$

Haciendo $\alpha = M(H + wI)/k_B T$ tenemos las ecuaciones simultáneas:

$$I = NM \alpha^L(\alpha) \quad (1)$$

$$y \quad I = \frac{\alpha k_B T}{M w} - \frac{H}{w} \quad (2).$$

La ecuación (1), por ser trascendental, no puede resolverse analíticamente. Lo que procede es resolver simultáneamente (1) y (2) de manera gráfica.

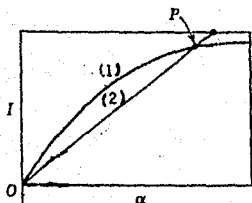


Fig.1. Gráfica de la función de Langevin (curva 1) y la ecuación (2) para $H=0$ (curva 2).

En la gráfica anterior (Fig.1), la curva (1) representa la función de Langevin y la recta (2), a la ecuación (2) para $H=0$. La magnetización I está dada por la solución simultánea de las dos ecuaciones (puntos de intersección de las dos curvas). La intersección en que $I=0$ corresponde al estado en que las direcciones de los momentos atómicos están orientadas al azar y es inestable. La solución estable y ordenada corres-

ponde al punto P.

Vamos a considerar la dependencia de la magnetización con la temperatura. Cuando $T \rightarrow 0$ la pendiente de la recta (2) --- tiende a cero, de modo que la solución estable en $T=0$ ocurre cuando $\alpha \rightarrow \infty$, es decir, $\mathcal{L}(\alpha) \rightarrow 1$. Entonces $I_0 = NM$. Esto significa que todos los momentos magnéticos atómicos están alineados paralelamente entre sí. A esta I_0 se le llama magnetización de saturación.

Al elevarse la temperatura, la pendiente de (2) crece y el punto P desciende por la línea (1) hasta llegar al origen a una cierta temperatura finita. A temperaturas mayores, el punto P se queda en el origen, de modo que $I=0$, como se ve en la Fig.2.

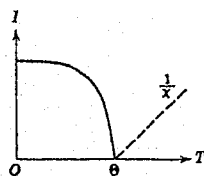


Fig.2. Gráfica de la magnetización I de un ferromagneto contra la temperatura.

La temperatura a la cual desaparece I , llamada de Curie, Θ , puede obtenerse de la condición de que la pendiente de (2),

$\frac{\partial I}{\partial \alpha} = \frac{K_0 \Theta}{NM}$ iguale a la pendiente de la línea (1) en $\alpha=0$. Es decir,

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = NM \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = \frac{NM}{3}.$$

Entonces

$$\Theta = \frac{NM^2 w}{3K_0} \quad (3).$$

Vamos ahora a calcular la susceptibilidad arriba de la temperatura de Curie. Al aplicar un campo externo, la línea (2) se desplaza hacia abajo y al mismo tiempo, P asciende por la curva (1), incrementándose así el valor de I . Ya que la magnetización será pequeña comparada con I_0 , podemos usar la aproximación $\mathcal{L}(\alpha) = \alpha/3$. Entonces

$$I = \frac{NM^2}{3k_B T} (H + wI);$$

resolviendo esta ecuación para I tenemos que

$$I = \frac{NM^2 H}{3k_B T - NM^2 w} = \frac{NM^2 H}{3k_B (T - \Theta)},$$

por lo que

$$\chi = \frac{NM^2}{3k_B (T - \Theta)} \quad \text{Ley de Curie-Weiss.}$$

De la relación (3) puede obtenerse el orden de magnitud de w , que resulta ser 10^7 ; es decir, $H_m \approx 10^7$ Oe., valor que, comparado con el campo de Lorentz, $H_{in} = I/3\mu_0$, resulta muy grande. Heisenberg (3) dió la primera interpretación de la naturaleza del campo molecular que da lugar al alineamiento paralelo de los espines. Según su teoría, el origen del campo molecular reside en el efecto cuántico de intercambio, sin análogo clásico.

Según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar la misma órbita si sus espines son paralelos. Entonces para representar un sistema de dos electrones debemos utilizar funciones de onda antisimétricas tales que se anulen en el caso de que sus números cuánticos y sus espines sean iguales, es decir, tales que dos electrones con espines paralelos no se encuentren simultáneamente en el mismo lugar. De cualquier forma, a causa de su repulsión coulombiana, dos electrones se evitarán de manera natural, pero este efecto de anti-

simetría en las funciones de onda los distancia aún más. Consecuentemente es de esperarse que la interacción coulombiana resultante y por tanto su energía total, será menor cuando los espines son paralelos que cuando son antiparalelos, suponiendo que los demás factores son iguales. Este efecto entra en juego en la determinación de la configuración electrónica de las órbitas superiores, como las órbitas d. Cada una de las órbitas d de una capa tienen la misma energía, de modo que los electrones (si su número es menor de diez) pueden acomodarse en cualquiera de ellas, y lo hacen repartiéndose en tantos orbitales diferentes como sea posible, alineando sus espines -- tanto como lo permita el principio de Pauli (primera regla de Hund).

Efectos similares pueden entrar en juego cuando los dos electrones pertenecen a átomos vecinos, surgiendo entonces un acoplamiento entre los espines. Este acoplamiento es necesario para que haya orden magnético. El efecto más sencillo sería uno del mismo tipo del que da lugar a la regla de Hund -- del máximo momento de espín. Si sus espines son paralelos, los dos electrones no pueden ocupar simultáneamente las regiones de traslape de las dos órbitas vecinas, reduciéndose correspondientemente su energía coulombiana.

Este mecanismo ha sido explicado en aislantes ferromagnéticos, pero podría aplicarse en principio a los metales ferromagnéticos, tomando en cuenta que los electrones de conducción juegan aquí un papel importante. Como las órbitas d están sólo parcialmente ocupadas, un electrón de conducción que viaje por la red, cruzará en cierto momento por las órbitas d de cada átomo. De acuerdo al principio de Pauli, su espín deberá entonces ser antiparalelo al espín neto de los átomos -- del metal. Ya que es imposible que el electrón de conducción cambie su espín en el trayecto, sólo podrá trasladarse si todos los espines atómicos son paralelos y la razón de que se traslade así es que su energía total (cinética y potencial) --

será entonces menor.

Consideremos un sistema de dos electrones. El principio de exclusión de Pauli, como ya dijimos, implica que debemos -- utilizar funciones de onda antisimétricas. Si despreciamos los acoplamientos espín-órbita, entonces una función de onda que sea simétrica, deberá acoplarse con una función de espín que sea antisimétrica y viceversa. Las funciones orbitales simétricas y antisimétricas tendrán la forma:

$$\psi_{sim} = u_L(\vec{r}_1)u_m(\vec{r}_2) + u_L(\vec{r}_2)u_m(\vec{r}_1)$$

$$\psi_{anti} = u_L(\vec{r}_1)u_m(\vec{r}_2) - u_L(\vec{r}_2)u_m(\vec{r}_1) ,$$

donde u_L y u_m son las funciones electrónicas individuales y $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ las coordenadas espaciales de los dos electrones. Las energías de estas funciones son:

$$E_{sim} = K + J_{Lm}$$

$$E_{anti} = K - J_{Lm}$$

donde K es una combinación de términos de energía cinética y potencial, y

$$J_{Lm} = \int u_L^*(\vec{r}_1)u_m^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} u_L(\vec{r}_2)u_m(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

es la llamada integral de intercambio.

Sean $\vec{S}_1$ y $\vec{S}_2$ los vectores de momento angular de espín de los dos electrones, en unidades de $\hbar$. Entonces el momento total de espín $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ está restringido a los eigenvalores 0 y 1 en los estados simétrico y antisimétrico, respectivamente. Tenemos que

$$(\vec{S})^2 = (\vec{S}_1)^2 + (\vec{S}_2)^2 + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

con eigenvalores $S(S+1) = 2S(S+1) + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ para $S = \frac{1}{2}$. Es evidente que el operador $\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ tiene eigenvalores -1 y +1 en los estados ψ_{sim} y ψ_{ant} , respectivamente.

Dirac (4) mostró que las relaciones para E_{sim} y E_{ant} son formalmente equivalentes a los eigenvalores de un "hamiltoniano de espín" :

$$\mathcal{H}_{Lm} = K - \left(\frac{1}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right) J_{Lm}.$$

Los electrones se comportan como si existiera un fuerte -acoplamiento de tipo magnético entre los espines, de la forma $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. Sin embargo, la fuerza implicada aquí no es magnética, sino la repulsión coulombiana electrónica. Y esta energía coulombiana de intercambio da como resultado el valor tan grande del campo de Weiss.

Hay que hacer notar que J_{Lm} depende críticamente de que μ_L y μ_m sean simultáneamente extensas en una distancia considerable y por lo tanto, la energía de intercambio es muy pequeña entre orbitales distantes, es decir, es el resultado de una -- fuerza de muy corto alcance.

Si $\vec{S}_L$ y $\vec{S}_m$ son los espines totales de dos átomos L y m , puede suponerse que la porción del hamiltoniano total dependiente de las direcciones de los espines puede expresarse como

$$W_{Lm} = -2 \sum_{L < m} J_{Lm} \vec{S}_L \cdot \vec{S}_m \quad (4).$$

A esta relación se le conoce usualmente como hamiltoniano de Heisenberg.

Entonces, según sea el signo de J , la energía (4) será mínima y la configuración magnética de una sustancia dada, la -- más estable. Es decir, si $J > 0$, la energía será mínima si $\vec{S}_L$ -- es paralelo a $\vec{S}_m$; si $J < 0$, el estado estable será aquél en -- que $\vec{S}_L$ sea antiparalelo a $\vec{S}_m$.

Otro enfoque del problema del ferromagnetismo puede hacerse por medio de la teoría de Bloch (5) de las ondas de espín. En este enfoque se considera la expresión para la interacción de intercambio en lugar del campo molecular y se supone que en un cristal en el que hay un alineamiento casi perfecto de los espines, las inversiones de los espines se propagan con diferentes longitudes de onda.

Del modelo vectorial clásico de un espín en precesión se obtienen resultados que están de acuerdo con la mecánica cuántica si la longitud del vector, en unidades de $\hbar$, se toma como $[S(S+1)]^{1/2}$ y se limitan los valores de la componente S^z a $-S, -S+1, \dots, S-1, S$. En un sistema de N espines, la mecánica cuántica limita el valor máximo del momento angular a NS en unidades de $\hbar$; este valor es el que se tiene en el estado base. Cada $S^z \approx S$ y los vectores de espín precesan alrededor de $\mathbf{z}$ con fase aleatoria.



Fig.3. Esquema idealizado de los espines en el estado base de un ferromagneto.

Supongamos que una hilera de espines de la red se compone de N vectores $\vec{S}$ de longitud S , que en el estado base apuntan todos en dirección de $\mathbf{z}$. Los espines primeros vecinos están acoplados por la interacción de Heisenberg:

$$W = -2J \sum_{p+1}^N \vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1}$$

donde J es la integral de intercambio y $\hbar \vec{S}_p$ es el momento angular del espín en el sitio p . Tratando a los espines como --

vectores clásicos, en el estado base, $\bar{S}_p \cdot \bar{S}_{p+1} = S^2$ y la energía de intercambio del sistema es $w_0 = -2JNS^2$. Consideremos un estado excitado con un espín en particular invertido. Entonces $w = w_0 + JJS^2$; la energía aumenta en JJS^2 .

Pero podemos formar una excitación de menor energía si permitimos que todos los espines compartan la inversión. Las excitaciones elementales de un sistema de espines son ondulatorias y se denominan ondas de espín.

Vamos ahora a derivar clásicamente la relación de dispersión para las ondas de espín del problema descrito por la interacción de Heisenberg. Los términos de ésta que involucran al p -ésimo espín, son:

$$-2J\bar{S}_p \cdot (\bar{S}_{p-1} + \bar{S}_{p+1}) \quad (5).$$

Escribamos el momento magnético en el sitio p como:

$$\bar{\mu}_p = -g\mu_B \bar{S}_p,$$

donde g es el factor espectroscópico de separación, $g\mu_B = \gamma\hbar$ y γ es el factor giromagnético, una constante que es la razón entre el momento magnético y el momento angular.

Entonces la relación (5) se puede escribir como:

$$\bar{\mu}_p \cdot [(-2J/g\mu_B)(\bar{S}_{p-1} + \bar{S}_{p+1})]$$

que tiene la forma $\bar{\mu}_p \cdot \bar{B}_p$, por lo que el campo magnético efectivo o campo de intercambio que actúa sobre el p -ésimo espín es:

$$\bar{B}_p = (-2J/g\mu_B)(\bar{S}_{p-1} + \bar{S}_{p+1}).$$

Sabemos que la razón de cambio del momento angular, $\frac{d\bar{S}_p}{dt}$, es igual al par $\bar{\mu}_p \times \bar{B}_p$ que actúa sobre el espín:

$$\hbar \frac{d\bar{S}_p}{dt} = \bar{\mu}_p \times \bar{B}_p \quad (6),$$

o sea:

$$\frac{d\bar{S}_p}{dt} = \left(\frac{g\mu_B}{\hbar} \right) \bar{S}_p \times \bar{B}_p = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (\bar{S}_p \times \bar{S}_{p-1} + \bar{S}_p \times \bar{S}_{p+1}),$$

y en coordenadas cartesianas:

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

y relaciones similares para $\frac{dS_p^y}{dt}$ y $\frac{dS_p^z}{dt}$.

Si la amplitud de la excitación es pequeña (si $S_p^x, S_p^y \ll S$) podemos obtener un conjunto de ecuaciones lineales aproximadas tomando todas las $S^z = S$ y despreciando los términos en los -- productos de S^x y S^y que aparecen en la ecuación para $\frac{dS^z}{dt}$. Entonces tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dS_p^x}{dt} &= (2JS/\hbar) (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y) \\ \frac{dS_p^y}{dt} &= -(2JS/\hbar) (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x) \\ \frac{dS_p^z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (7).$$

Si en una dirección particular de la red, cada $\bar{S}_p$ difiere en fase del vector precedente en una cierta cantidad φ , entonces al precesar los espines, viajará una onda continua por la red. Al incrementarse el ángulo de fase φ (aumentando κ) se requerirá más energía para establecer una onda de espín; esto ocurre porque los espines vecinos están cada vez más desalineados y entonces debe realizarse más trabajo en contra de las fuerzas de intercambio.

Por la forma de las ecuaciones (7), buscamos soluciones -

que representen ondas viajeras, del tipo:

$$S_p^x = \mu e^{i(pka - \omega t)} \quad \text{y} \quad S_p^y = \nu e^{i(pka - \omega t)} \quad (8),$$

donde μ y ν son constantes y φ es el ángulo de fase entre espines sucesivos. Las condiciones periódicas a la frontera requieren que el $N+1$ -ésimo espín esté en fase con el primero, de modo que $\frac{kaN}{2\pi} = 0, 1, 2, \dots, N-1$; a es la distancia entre los átomos de la red.

Sustituyendo, tenemos:

$$\begin{aligned} -i\mu\omega &= \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{ika} - e^{-ika})\nu = \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)\nu \\ -i\nu\omega &= -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{ika} - e^{-ika})\mu = -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)\mu. \end{aligned}$$

Estas ecuaciones tienen solución para μ y ν si el determinante de los coeficientes es igual a cero, o sea

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos ka) \quad (9).$$

Con esta relación encontramos que $\nu = -i\mu$ y tomando las partes reales de S_p^x y S_p^y tenemos que

$$S_p^x = \mu \cos(pka - \omega t) \quad \text{y} \quad S_p^y = \mu \sin(pka - \omega t)$$

que corresponden a una precesión circular alrededor del eje Z .

La ecuación (9) es la relación de dispersión $\omega(k)$ para ondas de espín en una dimensión, con interacciones entre primeros vecinos. Para longitudes de onda grandes, $ka \ll 1$, de modo que $(1 - \cos ka) \approx \frac{1}{2}(ka)^2$. En este límite,

$$\hbar\omega \approx (2JSa^2)k^2.$$

La generalización a tres dimensiones de la relación de dispersión para una red ferromagnética cúbica con interacciones entre primeros vecinos, es:

$$\hbar\omega = 2JS \left[z - \sum_m \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_m) \right]$$

donde z es el número de primeros vecinos y $\vec{r}_m$ es el vector que une al átomo central con cada vecino cercano m . El término principal para esa ecuación cuando $ka \ll 1$ es $\hbar\omega = (2JSa^2)k^2$.

Los valores del número cuántico total de espín de un sistema de N espines S , son NS , $NS-1$, $NS-2$, ..., de acuerdo a la cuantización de los momentos angulares. En el estado base de un ferromagneto, el número cuántico total de espín tiene el valor NS : todos los espines son paralelos. La excitación de una onda de espín disminuye el espín total porque los espines ya no son paralelos. Vamos a buscar una relación entre la amplitud de la onda de espín y la reducción de la componente z del número cuántico total de espín. Considérese la onda de espín (8) con $\nu = -1/\mu$:

$$S_p^z = \mu e^{i(\rho\kappa a - \omega t)} \quad \text{y} \quad S_p^y = -i\mu e^{i(\rho\kappa a - \omega t)}$$

La componente del espín perpendicular a la dirección z es μ , independiente de ρ y del tiempo. La componente z de un espín es:

$$S^z = (S^2 - \mu^2)^{1/2} \approx S - \frac{\mu^2}{2S} \quad \text{para amplitudes pequeñas } (\mu/S) \ll 1.$$

La teoría cuántica permite sólo valores enteros para $N(S - S^z)$. Si N es el número de espines y $NS - n_k$ es la componente z del espín total cuando una onda de espín con vector de onda κ es excitada, tenemos entonces la condición de cuantización para la amplitud de una onda de espín, μ_k :

$$n_k \approx \frac{N\mu k^2}{2S} \quad \delta \quad \mu_k^2 \approx \frac{2S\pi k}{N} \quad (10).$$

Aquí, n_k es un entero igual al número de magnones (ondas de espín cuantizadas) de vector de onda k que son excitadas. Cada magnón disminuye la componente z del espín total en una unidad.

La energía de intercambio depende del coseno del ángulo - entre los espines en los sitios ρ y $\rho+1$. La diferencia de - fase al tiempo t entre espines sucesivos es ka radianes. Las puntas de los dos vectores de espín están separadas por una -- distancia $2\mu \sin \frac{1}{2} ka$, de modo que el ángulo φ entre los vectores de espín es (ver Fig.4):

$$\sin \frac{1}{2} \varphi = (\mu/S) \sin \frac{1}{2} ka.$$

Para $(\mu/S) \ll 1$, $\cos \varphi \approx 1 - 2(\mu/S)^2 \sin^2 \frac{1}{2} ka$.

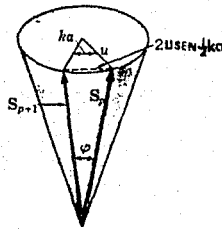


Fig.4. Relación gráfica entre μ , φ y ka .

Entonces, la energía de interacción es:

$$\begin{aligned} W &\approx -2JNS^2 + 4JN\mu^2 \sin^2 \frac{1}{2} ka \\ &= -2JNS^2 + 2JN\mu^2 (1 - \cos ka), \end{aligned}$$

y la energía de excitación de una onda de espín de amplitud μ_k y vector de onda k , es:

$$E_k = 2JN\mu_k^2 (1 - \cos ka).$$

Con la condición de cuantización (10), obtenemos finalmente:

$$E_k = 4JS (1 - \cos ka) n_k = n_k \hbar \omega_k,$$

que es la energía de un estado excitado consistente de n_k magnones.

En equilibrio térmico, el valor promedio de n_k está dado por la distribución de Planck:

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

El número total de magnones excitados a la temperatura T es:

$$\sum_k n_k = \sum_k [\exp(\hbar \omega_k / k_B T) - 1]^{-1},$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y la suma es sobre todos los vectores k de la primera zona de Brillouin que son permitidos por las condiciones periódicas a la frontera, y por cada k sólo hay una onda de espín.

Por otra parte,

$$\sum_k n_k = \int d\omega \rho(\omega) \langle n(\omega) \rangle,$$

donde $\rho(\omega)$ es el número de modos magnónicos por unidad de intervalo de frecuencia. A temperaturas muy bajas podemos tomar esta integral entre 0 y ∞ porque $\langle n(\omega) \rangle \rightarrow 0$ exponencialmente cuando $\omega \rightarrow \infty$.

En tres dimensiones, el número de modos con vector de on-

da menor que κ es $(1/2\pi)^3 (4\pi\kappa^3/3)$ por unidad de volumen y el número de magnones $\mathcal{Q}(\omega)d\omega$ con frecuencia entre ω y $\omega+d\omega$ es $(1/2\pi)^3 (4\pi\kappa^3) (d\kappa/d\omega) d\omega$. Entonces, como

$$\frac{d\omega}{d\kappa} = \frac{4\sqrt{S}a^2\kappa}{\pi} = 2\left(\frac{4\sqrt{S}a^2}{\pi}\right)^{1/2} \omega^{1/2},$$

la densidad de modos de magnones es:

$$\mathcal{Q}(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\pi}{2\sqrt{S}a^2} \right)^{3/2} \omega^{1/2},$$

de manera que

$$\sum_{\kappa} n_{\kappa} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\pi}{2\sqrt{S}a^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\kappa_B T}{2\sqrt{S}a^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1}.$$

El valor de la integral es $4\pi^2(0.0587)$. El número N de átomos por unidad de volumen es $\mathcal{Q}/a^3$, donde $\mathcal{Q}=1,2,4$ para las redes sc, bcc y fcc respectivamente. El cambio fraccional en la magnetización, $\Delta I/I(0^\circ K)$ es igual a $(\sum n_{\kappa})/NS$, por lo que

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{0.0587}{S\mathcal{Q}} \left(\frac{\kappa_B T}{2\sqrt{S}a^2} \right)^{3/2},$$

que es la ley de $T^{3/2}$ de Bloch.

Hasta ahora no hemos considerado los efectos de un campo magnético externo aplicado*. Supongamos un campo H paralelo al eje de los espines; entonces en la ecuación (6) podemos poner (6):

* Teóricamente se coloca un campo externo para evitar la degeneración del estado base. Por ejemplo, podemos considerar un campo H que nos dé el estado base alineado en la dirección positiva del eje z , haciéndolo tender a cero posteriormente. Como ya mencionamos, el campo externo es necesario para magnetizar la sustancia, y al retirarlo, ésta continuará magnetizada.

$$\hbar \frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_p \times [\vec{B}_p + \vec{H}] = \gamma \hbar \vec{S}_p \times [\vec{B}_p + \vec{H}],$$

y en este caso,

$$\omega = \frac{(2JSa^2)}{\hbar} \kappa^2 + \gamma H.$$

Entonces el campo externo cambia la frecuencia de cada onda de espín en γH y la energía magnónica es

$$\epsilon_k = \hbar \omega_k = 2JSa^2 \kappa^2 + g\mu_B H \quad (k \rightarrow 0).$$

Y para un cristal cúbico,

$$\hbar \omega_k = 2JS \left[z - \sum_m \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_m) \right] + g\mu_B H,$$

donde la sumatoria es sobre los z primeros vecinos (que interaccionan) de un ión al cual están conectados por los vectores $\vec{r}_m$.

Antiferromagnetismo.

Existen estructuras cristalinas que tienen un alto grado de ordenamiento magnético y sin embargo no muestran una magnetización resultante ni una susceptibilidad mucho mayor que la de un compuesto paramagnético desordenado. Néel propuso la existencia en estos materiales de dos subredes ordenadas, cada una de las cuales posee una magnetización espontánea en tal dirección, que la magnetización total resultante de las dos subredes es cero. A estos materiales se les llama antiferromagnéticos y su curva de χ vs. T muestra una temperatura crítica, llamada de Néel, por debajo de la cual se establece el arreglo antiparalelo de los espines de los átomos.

Ya que en este arreglo antiparalelo la acción de un campo externo tendiente a crear una magnetización se ve opuesta por

una fuerte interacción negativa que actúa entre los espines, la susceptibilidad disminuye al disminuir la temperatura, al contrario de lo que ocurre en el comportamiento paramagnético. A temperaturas superiores a la temperatura de Néel, el arreglo de los espines se vuelve aleatorio, de manera que la susceptibilidad disminuye al aumentar la temperatura.

Ahora bien, ya que un arreglo antiferromagnético de espines no tiene magnetización espontánea neta, la sustancia no muestra ningún tipo de magnetización. Ya dijimos que a temperaturas inferiores a la temperatura de Néel la susceptibilidad decrece - al disminuir T , al aplicar un campo paralelo al eje de los espines. Esta situación está representada en la curva χ'' de la Fig.5.

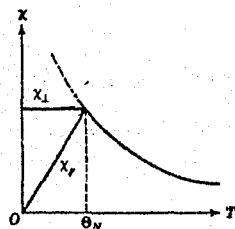


Fig.5. Gráfica de χ vs. T para un antiferromagneto.

Cuando el campo se aplica perpendicularmente al eje de los espines, tiene lugar una magnetización debida a la rotación de cada espín a partir de la dirección del eje original y entonces la susceptibilidad se hace independiente de la temperatura (curva χ_I , Fig.5). Arriba de la temperatura de transición, θ_N , la susceptibilidad siempre disminuye con el incremento de T , independientemente de la dirección del campo aplicado. Entonces la curva χ vs. T presenta un doblez en el punto de transición.

Para estudiar la teoría del antiferromagnetismo (7,8,9),

vamos a dividir la red cristalina en dos subredes: la A, con -- los sitios que ocupan los espines (+) y la B, con los sitios -- ocupados por espines (-). Los espines en los sitios A están bajo la influencia de las fuerzas de intercambio debidas a los espines en los sitios B, así como a las de los espines en A y viceversa. Como en la teoría del ferromagnetismo de Weiss, el efecto de intercambio puede expresarse por el campo molecular.

El campo molecular que actúa en un sitio A está dado por: $H_{mA} = w_{AA} I_A + w_{AB} I_B$, donde I_A e I_B son las intensidades de magnetización en los sitios A y B respectivamente y el coeficiente w_{AB} siempre es negativo. De la misma manera, en los sitios B: $H_{mB} = w_{BA} I_A + w_{BB} I_B$.

En el caso del antiferromagnetismo, los sitios A y B son simétricos; es decir, podemos hacer el intercambio iones A $\longleftrightarrow$ iones B, sin que la situación se altere. Entonces $w_{AA} = w_{BB} = w_1$ y $w_{AB} = w_{BA} = w_2$. Además, en ausencia de un campo externo, $I_A = -I_B = I$. Entonces

$$H_{mA} = (w_1 - w_2) I_A$$

$$H_{mB} = (w_1 - w_2) I_B$$

Análogamente al ferromagnetismo, los valores de I_A e I_B en equilibrio térmico son:

$$I_A = \frac{NM}{2} \mathcal{L}\left(\frac{M(w_1 - w_2) I_B}{k_B T}\right)$$

$$I_B = \frac{NM}{2} \mathcal{L}\left(\frac{M(w_1 - w_2) I_A}{k_B T}\right),$$

donde N es el número de átomos magnéticos por unidad de volumen.

Las ecuaciones para I_A e I_B como funciones de T , que -- por la condición $I_A = -I_B$ son equivalentes, van a tener la misma forma de la de la magnetización intrínseca del ferromagnetismo.

tismo. Es decir, I_A e I_B van a decrecer al aumentar T y desaparecen a la temperatura de Néel, que es:

$$\theta_N = \frac{NM^2 (w_1 + w_2)}{6 k_B} .$$

Cuando la sustancia estpa en un campo magnético externo, I_A e I_B ya no permanecen simétricas. Aplicando H en la dirección positiva, tenemos que:

$$I_A = \frac{NM}{2} \mathcal{L} \left(\frac{M(H + w_1 I_A + w_2 I_B)}{k_B T} \right)$$

$$I_B = \frac{NM}{2} \mathcal{L} \left(\frac{M(H + w_2 I_A + w_1 I_B)}{k_B T} \right) .$$

Diferenciando y sumando estas ecuaciones obtenemos:

$$\chi = \frac{\partial I}{\partial H} = \frac{\partial I_A}{\partial H} + \frac{\partial I_B}{\partial H} = \frac{3C \mathcal{L}'(\alpha)}{T - 3\mathcal{L}'(\alpha) \theta_N}$$

donde $\mathcal{L}'(\alpha)$ es la derivada de $\mathcal{L}$ con respecto a H , $C = \frac{NM^2}{3k_B}$ y $\theta_N = NM^2 (w_1 + w_2) / 6 k_B$.

Cuando T está arriba de θ_N , $\mathcal{L}'(\alpha) = 1/3$, y

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_N} .$$

Abajo de θ_N , la magnetización en cada sitio decrece gradualmente al disminuir T , dando como resultado un decremento de $\mathcal{L}'(\alpha)$. Entonces la susceptibilidad disminuye y finalmente para $T \rightarrow 0$, $\chi_{||} = 0$.

Cuando aplicamos el campo perpendicular al eje de los espines, χ no se hace cero ni en $T=0^\circ$. Por un desarrollo similar al anterior, se llega a la conclusión de que, en $0^\circ K$, $\chi_{\perp} = 1/w_2$. Esto coincide con el valor de χ a la temperatura de Néel, indicando que $\chi_{\perp}$ es independiente de T entre $0^\circ K$ y $T = \theta_N$.

Los antiferromagnetos son generalmente aislantes iónicos,

en los que no hay electrones de conducción. Más aún, los iones metálicos generalmente están separados por un anión sin espín. Entonces la posibilidad de que haya un acoplamiento entre los espines de los iones metálicos es casi, si no, nula. En el sólido, los orbitales de átomos vecinos se traslapan y es difícil que no haya una transferencia parcial de algunos electrones. Esta transferencia sólo ocurrirá si el traslape entre las órbitas es apreciable. Por esta razón, sólo resultarán apropiadas las órbitas del anión que se extiendan en dirección de los cationes, y es por supuesto indispensable que la órbita que reciba al electrón esté vacía. Y ya que sólo un electrón con su espín antiparalelo al espín del catión puede entrar en esa órbita, tenemos la clave de la dependencia de la interacción resultante con el espín, interacción que, en este caso, por no tratarse de átomos vecinos, se denomina indirecta o de superintercambio. Entonces la transferencia simultánea de dos electrones del anión a los iones metálicos sólo puede ocurrir si los dos iones metálicos tienen espines totales antiparalelos.

Un ejemplo representativo de un material antiferromagnético es el MnO , que tiene una estructura cristalina semejante al NaCl . En esta red los iones Mn forman una estructura bcc y sus espines están alineados antiparalelamente. Ya que los iones magnéticos en este óxido están separados por iones oxígeno, la interacción directa de intercambio entre los iones magnéticos se podría considerar como muy débil. Pero a pesar de esto, parece haber una fuerte interacción de intercambio entre los iones Mn como indica el valor de la temperatura de Néel para este compuesto. Esto se explica entonces en términos de una interacción indirecta o de superintercambio que mencionamos anteriormente. Ocurre que los espines de los iones metálicos en la dos opuestos de un ión oxígeno interaccionan entre sí a través de la órbita p del ión O^{2-} . Consideremos el sistema compuesto por dos iones metálicos M_1 y M_2 separados por un ión O^{2-} (Fig. 6) En el estado base, el ión O^{2-} tiene la configuración $2s^2 2p^6$, y

no existen acoplamientos de los espines con los iones metálicos. Pero existe la posibilidad de que uno de los dos electro-

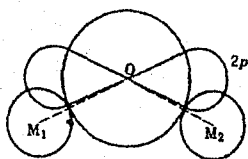


Fig.6. Esquema del sistema M_1-O-M_2 .

nes de O^{2-} sea excitado y transferido a un ión metálico vecino (digamos M_1) en el cual la fuerte interacción de intercambio - tiende a dirigir el espín del electrón transferido en la dirección en que el ión tenga un momento de espín máximo. Al mismo tiempo, el electrón que queda en la órbita p del oxígeno, se - acoplará con el otro ión M_2 y el electrón transferido interactuará de la manera que hemos descrito, con los electrones de M_2 . Ya que, de acuerdo al principio de Pauli, los dos electrones que estaban en la órbita p del ión O^{2-} deben tener espines opuestos, ambos iones metálicos deben tener momentos magnéticos antiparalelos para cumplir con la regla de Hund para ambos iones. Esta interacción de superintercambio será más fuerte cuando los tres iones estén en línea recta, ya que la órbita p del oxígeno podrá traslapar las órbitas de ambos iones M en esta - configuración. Sin embargo, si M_1-O-M_2 hace un ángulo de, digamos, 90° , se espera que el superintercambio sea pequeño.

Vamos a discutir ahora las ondas de espín en un antiferro magneto. Como en el caso del ferromagnetismo, las interacciones de intercambio en antiferro y ferrimagnetos dan lugar a ondas de espín, pero en estos casos la teoría se encuentra con - la dificultad de que se desconocen sus estados base.

Entonces, por conveniencia, vamos a tomar el estado base

de un antiferromagneto como aquél que tenga mínima energía clásicamente hablando, es decir, la mínima energía con los espines tratados como vectores clásicos en la interacción de Heisenberg.

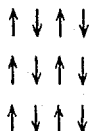


Fig.7. Esquema del estado base idealizado de un antiferromagneto.

Partamos del modelo de dos subredes de Néel y supongamos que el estado base está representado por un conjunto de espines que apuntan en dirección opuesta alternadamente.

Para obtener una expresión para la relación de dispersión de los magnones en una antiferromagneto unidimensional, se hacen las sustituciones apropiadas en la teoría del ferromagnetismo. La subred A está compuesta por los espines con índices pares $2p$, que apuntan hacia arriba ($S^z = S$) y la subred B por los espines con índices no pares $2p+1$, apuntando hacia abajo ($S^z = -S$).

Consideraremos únicamente las interacciones entre primeros vecinos, con $J < 0$. Entonces, para la subred A,

$$\frac{dS_{2p}^x}{dt} = \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(-2S_{2p}^y - S_{2p-1}^y - S_{2p+1}^y)$$

$$\frac{dS_{2p}^y}{dt} = -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(-2S_{2p}^x - S_{2p-1}^x - S_{2p+1}^x),$$

y para la subred B,

$$\frac{dS_{2p+1}^x}{dt} = \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2S_{2p+1}^y + S_{2p}^y + S_{2p+2}^y)$$

$$\frac{dS_{2p+1}^y}{dt} = -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2S_{2p+1}^x + S_{2p}^z + S_{2p+2}^z).$$

Hagamos $S^* = S^x + i S^y$; entonces

$$\frac{dS_{2p}^*}{dt} = \left(\frac{2iJS}{\hbar}\right)(2S_{2p}^* + S_{2p-1}^* + S_{2p+1}^*)$$

$$\frac{dS_{2p+1}^*}{dt} = -\left(\frac{2iJS}{\hbar}\right)(2S_{2p+1}^* + S_{2p}^* + S_{2p+2}^*).$$

Buscamos soluciones de la forma

$$S_{2p}^* = u e^{i(2pkx - \omega t)}, \quad S_{2p+1}^* = v e^{i[(2p+1)kx - \omega t]},$$

de modo que las ecuaciones anteriores se vuelven:

$$\omega u = \frac{1}{2} \left[\frac{4JS}{\hbar} \right] (2u + v e^{-ika} + v e^{ika})$$

$$-\omega v = \frac{1}{2} \left[\frac{4JS}{\hbar} \right] (2v + u e^{-ika} + u e^{ika}),$$

sistema que tiene solución si el determinante de los coeficientes es igual a cero.

$$\therefore \omega^2 = \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)^2 (1 - \cos^2 ka); \quad \omega = \frac{4JS}{\hbar} |\cos ka|$$

Para $ka \ll 1$,

$$\omega = \frac{4JS}{\hbar} |ka| \quad (11).$$

De esta relación vemos que hay una notable diferencia entre las ondas de espín en un cristal ferromagnético y en uno - antiferromagnético. En el primero, la energía de las ondas de espín y su frecuencia varían como k^2 y en el segundo, como k . Además, para cada valor de k permitido, hay dos ondas de espín antiferromagnéticas en este modelo, pues tanto los iones con

espín (+) como con (-) podrían tener la amplitud precesional - requerida. Esto surge del hecho de que hay dos iones magnéti--cos en cada celda magnética unitaria. Hay que hacer notar que este hecho no resulta claro a partir de la ecuación (11), pues el espectro se encuentra degenerado. Sin embargo, al aplicar - un campo H , como veremos en seguida, se rompe esa degeneración.

El análisis de ondas de espín puede usarse para derivar - expresiones para la susceptibilidad y las magnetizaciones de - las subredes para un antiferromagneto. Sin embargo, el cálculo de éstas es muy complicado y se sale de los propósitos de este trabajo, pero podemos referir al lector a la referencia (10).

Vamos ahora a considerar los efectos de aplicar un campo externo. El movimiento precesional adicional inducido por un - campo H en la dirección z , está en el mismo sentido tanto pa- ra los iones A como para los B, por lo que H no causa un des- balance de las amplitudes precesionales. En este caso, la ener- gía de las ondas de espín para un cristal antiferromagnético - con dos subredes y cuando $k \rightarrow 0$, es:

$$\hbar \omega_k = 4N/5 |k a| \pm g \mu_B H \quad (11) \quad (12)$$

donde las energías de las dos ondas de espín que corresponden a cada valor de k están ahora separadas por el campo aplicado.

Cuando los iones con espín (+) tienen la mayor amplitud - de precesión se aplica el signo + y viceversa.

Sección 2. Ferrimagnetismo.

Se observó que en muchos cristales "ferromagnéticos" la magnetización de saturación en $T=0^\circ\text{K}$ no correspondía al alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de los iones correspondientes. Uno ejemplo de esto se puede observar en la magnetita, Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$). Los iones Fe^{3+} están en un estado con espín $S=5/2$; entonces cada ión debería contribuir con $5\mu_B$ al momento total. Los iones Fe^{2+} deberían contribuir con $4\mu_B$. Entonces el número efectivo de μ_B por molécula de Fe_3O_4 debería ser de $2 \times 5 + 4 = 14\mu_B$ si todos los espines estuvieran paralelos. Pero el valor observado es de $4.1\mu_B$. Esta discrepancia se elimina suponiendo que los momentos de los iones Fe^{3+} son antiparalelos entre sí y entonces el momento observado surge únicamente de los iones Fe^{2+} . A este tipo de compuestos que poseen magnetización espontánea aunque tengan un ordenamiento antiparalelo de sus espines se les llama ferrimagnéticos.

L. Néel (12) llevó a cabo un estudio sistemático de este tipo de ordenamiento de los espines, con referencia a un tipo de óxidos magnéticos conocidos como ferritas. El término ferrimagnetismo fue utilizado originalmente para describir el ordenamiento de espines del tipo que presentan las ferritas y por extensión ese término cubre cualquier compuesto en el que algunos iones tienen su momento magnético antiparalelo a otros, existiendo sin embargo cierta magnetización.

La fórmula general de las ferritas es $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, donde M es un ión metálico divalente. Las ferritas tienen una estructura cristalina llamada espinela. Los iones oxígeno en esta red se tocan, formando una red fcc compacta. En esta red de oxígenos, los iones metálicos toman posiciones intersticiales que pueden clasificarse en dos grupos: uno es el grupo de sitios llamados

tetraédricos u 8a, cada uno de los cuales está rodeado de 4 -- oxígenos. El otro es el grupo de sitios llamados octaédricos o 16d, cada uno de los cuales está rodeado de 6 oxígenos. Para -- abreviar, llamaremos sitios A al primer grupo y sitios B al se-- gundo. Desde el punto de vista de las valencias, lo razonable sería tener a los iones M^{2+} en los sitios A y a los iones Fe^{3+} en los sitios B, porque el número de iones oxígeno que rodean a los sitios A y B están en la proporción 2:3. A esta estructura se le llama espinela normal. Sin embargo, ocurre que la gran -- mayoría de las ferritas ferromagnéticas tienen la mitad de los iones Fe^{3+} en los sitios A y la mitad restante de Fe^{3+} y todos los iones M^{2+} en los sitios B. A esta estructura se le llama -- espinela inversa. Se considera (13) que los factores que influ-- yen en la distribución de los iones metálicos en los sitios A y B son el radio de los iones metálicos, su configuración elec-- trónica y la energía electrostática de la red.

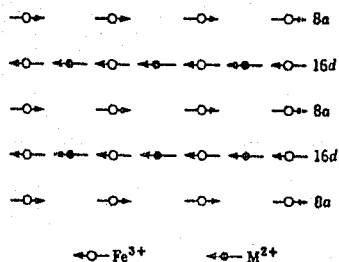


Fig.8. Arreglo de los espines en la ferrita espi-- nela inversa.

La intensidad de magnetización intrínseca de las ferritas puede explicarse suponiendo una distribución de los iones de-- tipo espinela inversa (Fig.8) y un alineamiento antiparalelo -- de los espines en los sitios A y B. Este alineamiento de los --

espines surge a causa de la naturaleza de la interacción de intercambio; ya que el ángulo entre A-O-B es de 125° , mientras -- que el A-O-A es de 80° y el de B-O-B de 90° , la interacción de superintercambio deberá ser mayor entre los sitios A y B. Ahora, en la Fig.8 puede verse que en ambos sitios entra el mismo número de iones Fe^{3+} de modo que sus momentos magnéticos se -- cancelarán; entonces la magnetización neta se deberá únicamente a los momentos magnéticos de los iones M^{2+} en los sitios B.

Vamos ahora a discutir la dependencia de la magnetización intrínseca de las ferritas con la temperatura, en base a la -- teoría de Néel. Este tomó como punto de partida la teoría del campo molecular de Weiss (que representa al intercambio) y supuso que un ión en A está sujeto a un campo molecular proporcional a la magnetización de la subred de los iones B (representando las interacciones A-B) y también a un campo molecular proporcional a la magnetización de la subred A (representando las interacciones A-A). De la misma manera, un ión en B está -- sujeto a dos campos moleculares; entonces los campos moleculares resultantes que actúan sobre los iones A y B son, respectivamente:

$$\begin{aligned} H_{m_A} &= W(\alpha I_A - I_B) \\ H_{m_B} &= W(\beta I_B - I_A) \end{aligned} \quad (1)$$

donde I_A e I_B son las magnetizaciones de las subredes de los iones A y B respectivamente. W es la constante del campo molecular para la interacción A-B, y ya que en las ferritas esta -- interacción favorece el alineamiento antiparalelo de los momentos de los iones A y B, en las ecuaciones (1), $W > 0$. $W\alpha$ y $W\beta$ son las constantes del campo molecular para las interacciones A-A y B-B.

Procediendo de manera similar al tratamiento del campo molecular para las sustancias para y ferromagnéticas, se puede --

encontrar que el valor en equilibrio térmico de la magnetización de cada subred está dado por:

$$I_A = I_{0A} \mathcal{L}\left(\frac{M_A H_{\text{eff}A}}{k_B T}\right) = I_{0A} \mathcal{L}\left(\frac{M_A w}{k_B T} [\alpha I_A - I_B]\right)$$

$$I_B = I_{0B} \mathcal{L}\left(\frac{M_B H_{\text{eff}B}}{k_B T}\right) = I_{0B} \mathcal{L}\left(\frac{M_B w}{k_B T} [\beta I_B - I_A]\right),$$

donde I_{0A} e I_{0B} son las magnetizaciones de las subredes A y B cuando todos sus iones metálicos están alineados de modo que $I_{0A} = NM_A$ y $I_{0B} = 2NM_B$; N es el número de moléculas de ferrita incluidas en el volumen unitario de la red espinela y los momentos magnéticos atómicos de los iones A y B son M_A y M_B .

Estas ecuaciones pueden resolverse para I_A e I_B como funciones de T , simultáneamente, en términos de I_{0A} , I_{0B} , w , $w\alpha$ y $w\beta$; las soluciones no pueden encontrarse analíticamente, sino gráficamente. Néel encontró que I_A e I_B son antiparalelas si $w \gg w\alpha, w\beta$ y que decrecen al aumentar la temperatura, desde I_{0A} e I_{0B} a $T = 0^\circ\text{K}$ hasta $I_A = I_B = 0$ a una temperatura crítica llamada temperatura de Curie*, θ_f .

La magnetización espontánea de una ferrita, es la resultante de las magnetizaciones I_A e I_B :

$$I = |I_A| - |I_B|.$$

La forma de la curva I vs. T variará según las magnitudes de los parámetros I_{0A} , I_{0B} , $w\alpha$, $w\beta$ y w , pues I es una diferencia entre dos términos que varían.

Si I_{0A} difiere notoriamente de I_{0B} , I decrecerá gradualmente hasta caer abruptamente a cero en θ_f . La mayoría de las ferritas muestran este comportamiento (Fig.9 (a)). Sin embargo,

* En algunos textos sobre ferrimagnetismo se le llama temperatura de Néel. Sin embargo, se trata de un punto similar al ferromagnético de Curie, denominación que se utiliza en la mayoría de las referencias consultadas para este trabajo.

si I_{0A} e I_{0B} son comparables en magnitud, pueden ocurrir variaciones anómalas. Si, por ejemplo, $I_{0B} > I_{0A}$ y $\beta \gg \alpha$, tenemos la -

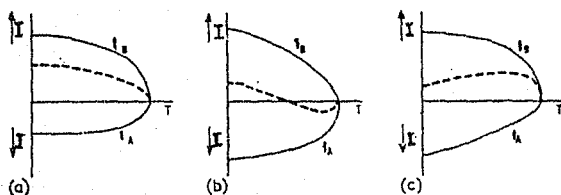


Fig.9. Algunos tipos de dependencias de la magnetización intrínseca de las ferritas con la temperatura. Las - magnetizaciones de las subredes (líneas continuas) se combinan para dar la magnetización resultante (líneas punteadas).

situación de la Fig.9 (b). Aquí el campo molecular H_{ms} es relativamente pequeño en $T=0$ porque sus dos términos (si w/β favorece el antialineamiento). Entonces I_B disminuirá rápidamente al aumentar T e I_A disminuirá lentamente. Estas tendencias se invierten a temperaturas mayores porque el - balance de los términos del campo molecular cambia como resultado de la rapidez inicial de decrecimiento. Cuando I es el resultado de restar I_A de I_B , encontramos que I puede decrecer -- hasta llegar a cero a una temperatura intermedia llamada punto de compensación y elevarse nuevamente hasta hacerse finalmente cero a la temperatura crítica θ_f . Si, al contrario, $\beta \ll \alpha$, tendremos la conducta de la Fig.9 (c).

La explicación de la existencia de las curvas anómalas de la susceptibilidad vs. la temperatura y la interpretación cuantitativa de los momentos magnéticos observados en muchas sustancias ferrimagnéticas y su variación con la temperatura, fueron los éxitos de la teoría de Néel.

De los cálculos anteriores basados en la teoría del campo molecular se pueden obtener también expresiones para la susceptibilidad a temperaturas superiores a θ_f . Estas se derivan tomando $\chi'(\alpha) = 1/3$ para $\alpha \rightarrow 0$ y, si incluimos un campo externo H , se tiene:

$$I_A = I_{0A} \frac{1}{3} \frac{M_A}{K_B T} |H_{mA} + H| = \frac{C_A |H_{mA} + H|}{K_B T}$$

$$I_B = I_{0B} \frac{1}{3} \frac{M_B}{K_B T} |H_{mB} + H| = \frac{C_B |H_{mB} + H|}{K_B T}$$

donde se han definido las constantes de Curie C_A y C_B para las subredes A y B. Sustituyendo (1) en las ecuaciones anteriores y resolviendo para I_A e I_B , se puede derivar la siguiente expresión para $1/\chi$:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} + \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (2),$$

donde $C = C_A + C_B$; $\theta = \frac{w C_A C_B}{C} (2 + \alpha + \beta)$; $\frac{1}{\chi_0} = \frac{\theta}{C} - \frac{w}{C} (\beta C_B + \alpha C_A)$ y $\sigma = \frac{w^2 C_A C_B}{C} (\alpha \beta - 1) + \frac{\theta}{\chi_0}$.

El punto significativo de esta expresión para $1/\chi$ es que muestra una dependencia hiperbólica de la temperatura, que difiere marcadamente de la ley lineal de Curie-Weiss.

El punto de Curie θ_f en este modelo es aquella temperatura a la cual la susceptibilidad en la ecuación (2) se hace ∞ , es decir, $\frac{1}{\chi} = 0$ en $T = \theta_f$. Entonces,

$$\theta_f^2 = (w \beta C_B + w \alpha C_A) \theta_f + w^2 C_A C_B (\alpha \beta - 1) = 0 \quad (3)$$

que es una ecuación cuadrática para θ_f y puede tener dos raíces reales positivas. La temperatura de Curie será la raíz mayor porque bajo ésta ocurre el ordenamiento.

Los primeros dos términos de la derecha de la ecuación (2) representan la línea asintótica a la cual debe tender la curva

$1/\chi$ vs. T a altas temperaturas porque $\sigma/(T-\theta)$ se debe anular en $T \rightarrow \infty$. La extrapolación de esta asíntota intersecta al

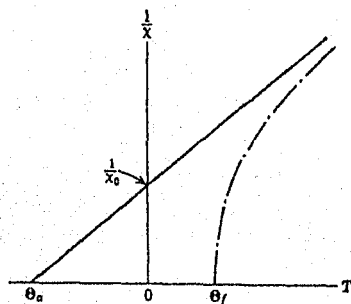


Fig.10. Gráfica de $1/\chi$ vs. T para un ferrimagneto.

eje de las T en $\theta_a = -C/\chi_0$ que es el punto asintótico de Curie. El tercer término, $\sigma/(T-\theta)$, sin embargo, crecerá rápidamente al disminuir T en dirección de θ_f , de modo que la curva $1/\chi$ vs. T se desviará de la línea asintótica y se irá a cero antes de que T llegue a θ_a . θ_f es la temperatura a la cual $1/\chi = 0$ y al mismo tiempo aparece la magnetización espontánea, de modo que es un punto ferromagnético de Curie. Entonces, de la ecuación (3),

$$\theta_f = \frac{W}{2} [\beta C_0 + \alpha C_A + \{(\alpha C_A - \beta C_0)^2 + 4C_A C_0\}^{1/2}].$$

Si $\theta_f < 0$, tenemos paramagnetismo en todo el rango de temperatura, mientras que si $\theta_f > 0$, tendremos ferrimagnetismo -- abajo de θ_f . La condición para obtener ferrimagnetismo será entonces:

$$\alpha + \beta + \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4} > 0$$

o, equivalentemente,

$$\alpha > 0, \beta > 0 \text{ y } \alpha\beta < 1 \text{ para } \alpha \text{ o } \beta < 0.$$

Ondas de espín en ferrimagnetos.

Vamos a considerar un modelo sencillo de un ferrimagneto con sus iones magnéticos arreglados de tal manera que no haya dos primeros vecinos de un ión particular que sean primeros vecinos entre sí. Entonces podemos dividir nuevamente la red en dos subredes, cada una de las cuales no contiene pares de primeros vecinos. En el modelo de Heisenberg, la interacción está descrita por:

$$W = -2J \sum_{A,B} \vec{S}^A \cdot \vec{S}^B$$

donde $J < 0$ y la sumatoria es sobre pares de primeros vecinos, uno perteneciente a la subred A con momento de espín $\vec{S}^A$ y el otro a la subred B con momento de espín $\vec{S}^B$. Vamos a tomar una red bcc, de modo que el número de iones A sea igual al de iones B. Entonces la configuración inicial para el cálculo con ondas de espín es el estado perfectamente ordenado de la Fig.11.

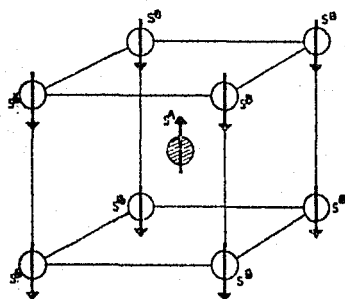


Fig.11. Estado ordenado de un ferrimagneto bcc.

La componente del momento en dirección $\hat{x}$ de los iones A es S^A y de los iones B, S^B . El modelo se reduce a un antiferromagneto si $S^A = S^B$.

Utilizando un método análogo al que nos sirvió para los problemas del ferro y del antiferromagnetismo, se obtiene:

$$\begin{aligned} i\omega \hbar S_x^A &= 2J\{S^A(1-\alpha^2 K^2)S_y^B + S^B S_y^A\} \\ i\omega \hbar S_y^A &= -2J\{S^A(1-\alpha^2 K^2)S_x^B + S^B S_x^A\} \\ i\omega \hbar S_x^B &= -2J\{S^B(1-\alpha^2 K^2)S_y^A + S^A S_y^B\} \\ i\omega \hbar S_y^B &= 2J\{S^B(1-\alpha^2 K^2)S_x^A + S^A S_x^B\} \end{aligned}$$

De estas ecuaciones se deriva:

$$\frac{2J^2 \omega^2}{4J^2} = \{(S^B)^2 + (S^A)^2 - 2S^A S^B(1-\alpha^2 K^2)\} \pm S(S^B - S^A)\{S^2(S^A + S^B)^2 - 4S^A S^B(1-\alpha^2 K^2)^2\}^{1/2}$$

Entonces, para cada valor de K hay dos frecuencias (dos ondas de espín). En el caso en que $S^A = S^B$, tenemos un antiferromagneto y

$$\frac{2J^2 \omega^2}{4J^2} = 2S^2(2K^2 - \alpha^2 K^4)$$

Y, si $K \ll 1$,

$$\hbar \omega = 4JS\alpha K$$

Si $S^A \neq S^B$ el cristal es ferrimagnético. Cuando $K \rightarrow 0$, las expresiones para ω se reducen a:

$$\hbar \omega_1 = \frac{4J\sqrt{S^A S^B}}{S^A - S^B} / \alpha^2 K^2$$

$$\text{y } \hbar \omega_2 = 2KJ/S^A - S^A / \left\{ 1 + \frac{S^A S^B \alpha^2 K^2}{4(S^A - S^B)^2} \right\}$$

La primera rama, ω_1 , es muy similar a la rama única para -

un ferromagneto, con la misma dependencia de la energía de la onda de espín con κ^2 . El coeficiente de $\alpha^2 \kappa^2$ en el caso ferrimagnético puede reescribirse como:

$$\omega S = \frac{\omega S^2}{S} = \frac{g \mu_B \omega S^2}{M},$$

donde M es el momento magnético por ión. El coeficiente ferrimagnético anterior puede ponerse en una forma similar:

$$\frac{\omega S^A S^B}{S^B - S^A} = g \mu_B \frac{\omega \bar{S}^2}{M},$$

donde $\bar{S}$ es la media geométrica de S^A y S^B , M es el momento resultante, y g el factor g efectivo para el par iónico. Ya que M es igual a $(g_A S^B - g_B S^A)$, entonces

$$g = \frac{(g_A S^A - g_B S^B)}{(S^A - S^B)}.$$

La rama ω , corresponde a precesiones en las cuales S^A y S^B permanecen aproximadamente antiparalelos en cada celda unitaria, para $\kappa \rightarrow 0$.

La segunda rama, ω_2 , es un fenómeno peculiar del ferrimagnetismo. Aquí la onda de espín trae consigo una desviación del alineamiento antiparalelo de S^A y S^B . Sus amplitudes precesionales son diferentes, y esta diferencia no tiende a cero -- cuando $\kappa \rightarrow 0$ como sucede con un antiferromagneto. Este modo -- característico de un ferrimagneto se conoce como modo de Kagan-Plan-Kittel.

La ley $T^{3/2}$ de Bloch, $\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{0.0592}{S Q} \left(\frac{\kappa_B T}{2 \omega S} \right)^{3/2}$ que derivamos -- para un ferromagneto se aplica igualmente a materiales ferrimagnéticos.. En este caso, la excitación de la rama ω_2 (óptica) es casi despreciable hasta que la temperatura pasa de 10°K. Las contribuciones principales a la desviación de I con respecto a I_0 a bajas temperaturas se deben a la rama ω , (acústica), que

tiene una relación de dispersión similar a la de las ondas de espín en un ferromagneto. En la ecuación de Bloch hay que reemplazar el número cuántico de espín S por su valor efectivo para un ferrimagneto,

$$S_H = \frac{1}{2} \left| \frac{4N S^A S^B}{S^A - S^B} \right|.$$

Cuando se aplica un campo externo H , la energía de una onda de espín es:

$$\hbar \omega_1 = \mu_0 g_H H + D k^2$$

donde vemos la similitud entre la rama ω_1 del ferrimagneto con las ondas de espín ferromagnéticas; y

$$\hbar \omega_2 = 2Z \sqrt{1/|S^A S^B|} + [\mu_0 / |S^A - S^B|] [(g_A S^B - g_B S^A) H] + D k^2,$$

con $D = \frac{2Z \sqrt{1/|S^A S^B|}}{3|S^A - S^B|} a^2$ para redes cúbicas.

CAPITULO II

MATERIALES FERRIMAGNETICOS Y SUS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Ferritas (14).

Como mencionamos anteriormente, la estructura cristalina que presentan las ferritas es la estructura espinela, pero únicamente las ferritas con espinela inversa son ferrimagnéticas.

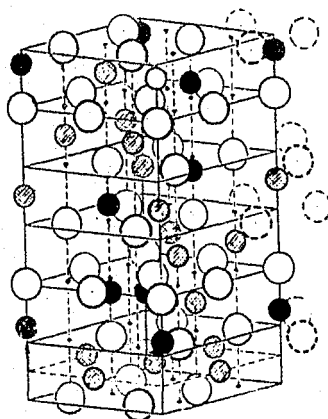


Fig.12. Representación en perspectiva de la estructura espinela. Los círculos negros y grises representan a los iones colocados en los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los círculos blancos representan iones oxígeno.

La fórmula general de las ferritas es $MO \cdot Fe_2O_3$, donde M es un ión metálico divalente como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o Mg^{2+} . La estructura espinela es cúbica con 8 moléculas de $MO \cdot Fe_2O_3$ en una celda unitaria cuya arista es de unos $8\text{\AA}$. Esta

estructura puede describirse como un arreglo hexagonal compacto de iones O^{2-} , con los iones M situados en los intersticios de la red de oxígenos. Los sitios ocupados por los iones M se clasifican en dos tipos: ocho sitios con cuatro oxígenos vecinos, con simetría tetraédrica (sitios 8a ó A) y dieciséis sitios con seis oxígenos vecinos y simetría octaédrica (sitios 16d ó

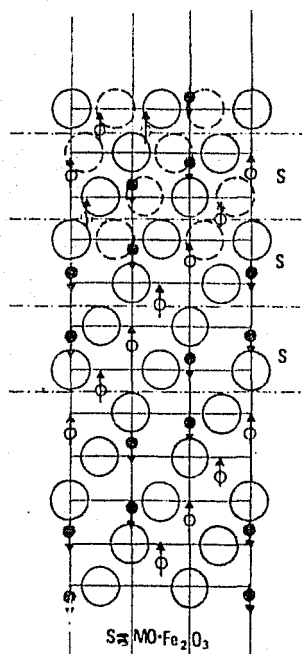


Fig.13. Sección de un plano de simetría de la estructura espinela. Las verticales son ejes de simetría triple. Todos los iones que no están situados sobre alguno de estos ejes, se presentan tres veces, lo que indican los círculos punteados de las capas superiores. Los círculos pequeños blancos y negros representan iones colocados en los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Las flechas indican la orientación relativa de los momentos magnéticos de los iones.

B). En la espinela normal, los iones M^{2+} ocupan los sitios A y los iones Fe^{3+} , los sitios B. Sin embargo, en la espinela inversa, la mitad de los sitios B contiene iones M^{2+} y la otra mitad, iones Fe^{3+} mientras que los sitios A están ocupados por los iones Fe^{3+} restantes. Los momentos de espín de los iones en los sitios 8a y 16d están alineados antiparalelamente (ver Fig.13) y el ferrimagnetismo se debe a los momentos magnéticos de los iones M^{2+} en los sitios 16d.

Ilmenitas (15).

Aunque la ilmenita natural $FeTiO_3$ es antiferromagnética, se han observado dos compuestos ferrimagnéticos con esta misma estructura: $NiMnO_3$ y $CoMnO_3$.

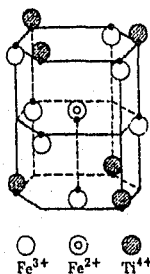


Fig.14. Estructura cristalina de la ilmenita, $FeTiO_3$.

Los óxidos de este tipo cristalizan en una red que tiene simetría romboédrica y puede describirse como cadenas alternadas de iones Mn y Ni, cada uno de ellos rodeado de 6 iones oxígeno en un arreglo casi hexagonal.

Tanto la ilmenita como la hematita (αFe_2O_3) son antiferromagnéticas y sin embargo, las soluciones de ambos óxidos muestran ferrimagnetismo. Lo mismo ocurre con la serie $MTiO_3 - Fe_2O_3$ donde M representa Co, Ni ó Mn. Se considera que la razón

de este comportamiento es que los iones no magnéticos Ti^{4+} entran preferencialmente en los sitios A, mientras que los iones magnéticos M^{2+} entran en los sitios B de las subredes antiferromagnéticas del α - Fe_2O_3 , de modo que el momento de saturación está determinado por la magnetización debida a los iones M^{2+} en los sitios B.

Magnetoplumbita (16).

La magnetoplumbita es un óxido ferrimagnético cuya composición es $PbFe_{12}AlO_{19}$. El mismo tipo de óxido puede obtenerse mezclando y sinterizando BaO , SrO ó PbO con Fe_2O_3 . La fórmula general de este tipo de compuestos es $MO \cdot 6B_2O_3$ (llamados tipo M) donde M representa iones divalentes como Ba^{2+} , Sr^{2+} ó Pb^{2+} , y B, iones trivalentes como Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} ó Cr^{3+} . La estructura de estos óxidos es hexagonal y muy compleja. La celda unitaria contiene dos unidades de $MO \cdot 6B_2O_3$ y los 24 iones magnéticos ti



⊙ Ba, Sr, Pb, etc.

Fig.15. Representación esquemática del cristal tipo magnetoplumbita.

po B están distribuidos en cinco diferentes clases de sitios. De estos, los 4f, son tetraédricos, los 2a, 4f₂ y 12k son octaédricos y los 2b hexaédricos con cinco oxígenos vecinos.

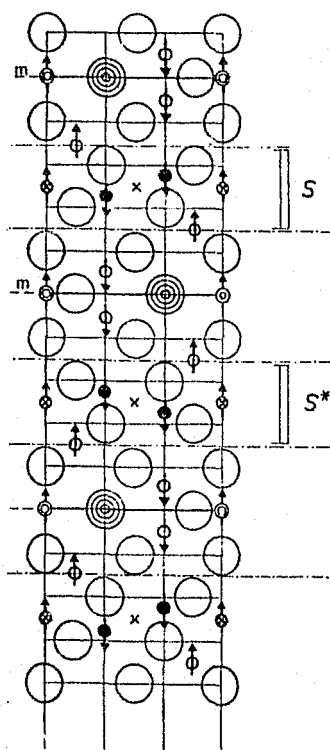
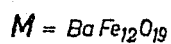


Fig.16. Corte de la estructura M de la magnetoplumbita. Las flechas indican la orientación de los espines. Las capas que contienen Ba están señaladas con la letra m. Las capas tipo espinela S están separadas por capas m. Los asteriscos indican una rotación respecto al eje vertical, de 180°. Una cruz denota un eje de simetría.

Oxidos hexagonales complejos (17).

Estos son estructuras formadas por combinaciones de blo--

ques tipo espinela y magnetoplumbita. Existen tres series de -
 estos compuestos, denominadas W,Y y Z, cuyas fórmulas genera--
 les son:

W	$\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	ó	$\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$
Y	$2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	ó	$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
Z	$3\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$	ó	$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

donde Me es un ión metálico divalente como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ó Mg^{2+} , que forman espinela con el óxido de hierro.

La composición de estos óxidos es muy complicada y puede comprenderse mejor en términos de un diagrama de fase de BaO, Fe_2O_3 y MeO.

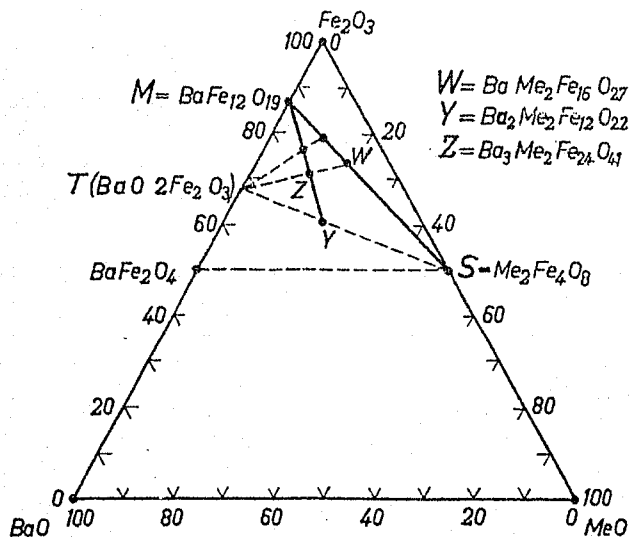


Fig.17. Diagrama que muestra la relación entre los -
 óxidos hexagonales M,W,Y y Z, sus óxidos constituyentes y la -
 fase espinela, S. M representa la estructura magnetoplumbita.

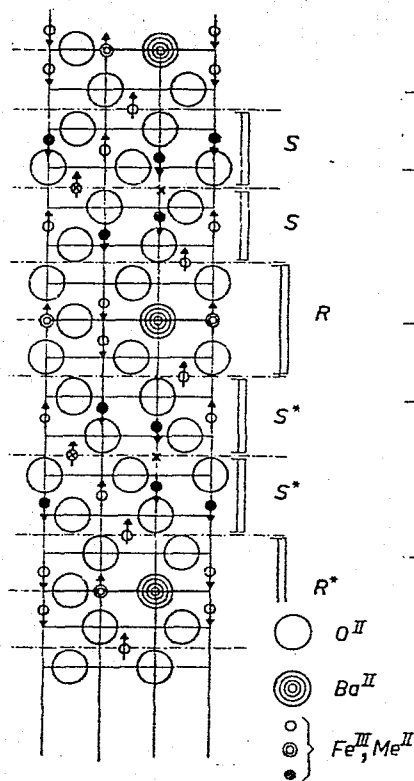


Fig. 18 (a)

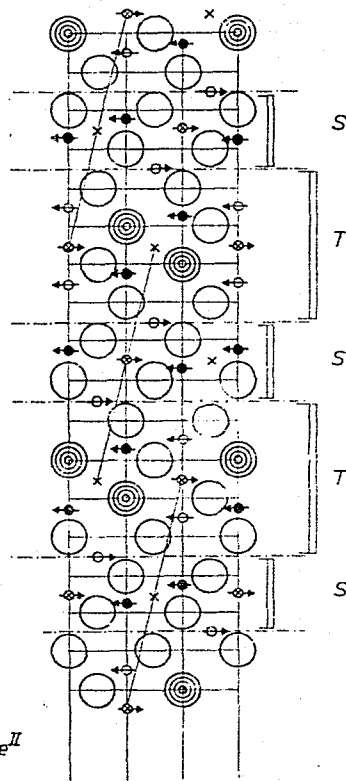
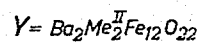


Fig. 18 (b)

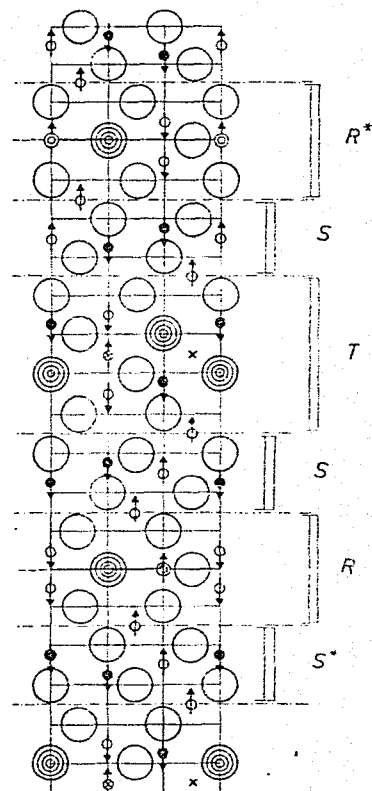
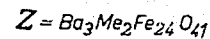


Fig. 18 (c)

En los esquemas de las Fig.18 se muestra: (a) La estructura W, que puede considerarse como una superposición de estructuras S (espinela) y M (magnetoplumbita); (b) La estructura Y, compuesta de elementos T ($\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) y S alternadas; (c) La estructura Z, que puede considerarse como una superposición de estructuras M y Y. Las flechas indican la orientación de los espines. Las rectas verticales son ejes de simetría triple y una cruz denota un centro de simetría.

Granates (18).

Son un grupo de minerales que tienen el mismo tipo de composición que el $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Reemplazando al Si por Fe tenemos el grupo de los granates ferrimagnéticos cuya fórmula general es $\text{P}_2\text{Q}_2\text{R}_2\text{O}_{12}$. Las combinaciones posibles de P, Q y R en esta estructura, son numerosas y están limitadas únicamente por el tamaño iónico y el balance total de carga dentro de la fórmula estructural. No existe una relación simple entre el orden de un sitio en particular y la valencia de los cationes que éste puede acomodar. En los granates naturales, P es un ión divalente como Ca^{2+} , Mn^{2+} ó Fe^{2+} ; Q es un ión trivalente como Fe^{3+} , Cr^{3+} ó Al^{3+} y R es Si^{4+} . Yoder y Keith (19) descubrieron que es posible reemplazar simultáneamente a los iones divalentes y trivalentes por dos iones trivalentes y sintetizaron $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ con la misma estructura que el $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Geller y Gilleo (20) identificaron el análogo magnético de este compuesto, --- $\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ que se denomina usualmente YIG (yttrium iron garnet) y de éste derivaron los granates de tierras raras, RIG -- (rare earth iron garnets). No todas las tierras raras forman granates con el hierro y sólo se han preparado aquéllos que -- contienen Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.

Otra sustitución que puede hacerse en la estructura granate, es reemplazar Si^{4+} por Ge^{4+} para lograr compuestos del tipo $\text{M}_2^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ con $\text{M}^{2+} = \text{Ca}$ ó Mn y $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, Al ó Cr ; pero como en el caso del $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, ninguno de estos compuestos muestra

un ferrimagnetismo apreciable arriba de 1.3°K .

Los granates tienen una estructura cristalina muy compleja cuya celda unitaria contiene ocho moléculas de $\text{P}_2\text{Q}_2\text{R}_2\text{O}_{24}$ que hacen un total de 160 átomos, 96 de los cuales son oxígenos, -- que ocupan sitios 96h, mientras que 40 son iones Q^{3+} ocupando sitios 24d y 16a, y 24 son los iones M^{2+} en los sitios 24c.

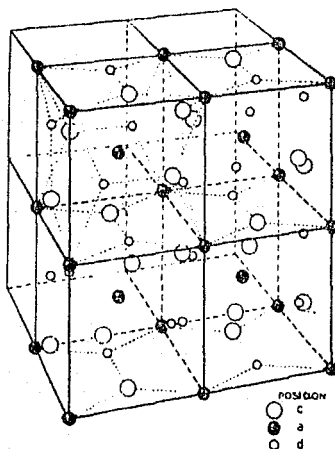


Fig.19. Celda unitaria de un granate, con los cationes en los sitios c, a y d. Cada octante de la celda está relacionado con los demás por rotaciones de 180° . Los iones metálicos P, Q y R están en sitios que tienen respectivamente 8, 6 y 4 oxígenos vecinos (sitios 24c, 16a y 24d). La estructura granate presenta un alto grado de simetría.

La mayoría de los granates presenta una fuerte dependencia de la magnetización con la temperatura a bajas temperaturas. Según Néel (21), estas propiedades magnéticas pueden explicarse suponiendo que el ferrimagnetismo de estos óxidos se debe a los espines positivos de Fe^{3+} en los sitios 16a, los espines

nes positivos de M^{3+} en los sitios 24c y los espines negativos

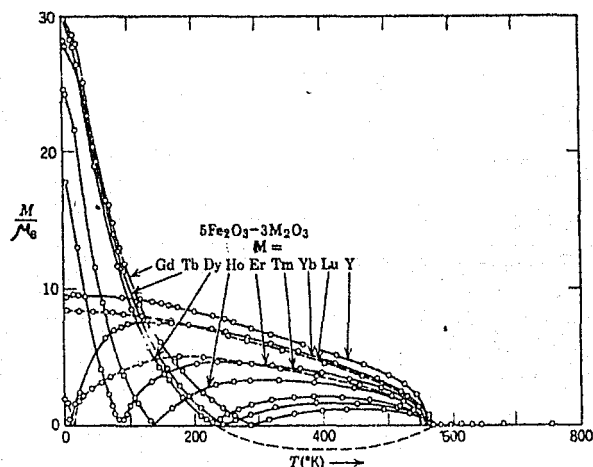


Fig.20. Dependencia de la magnetización espontánea de los granates ferrimagnéticos con la temperatura.

de Fe^{3+} en los sitios 24d, con una interacción de intercambio entre los iones M^{3+} en los sitios 24c, casi despreciable, de modo que los momentos magnéticos de los iones M^{3+} estarán alineados por una interacción de intercambio, exclusivamente con los iones Fe^{3+} .

Compuestos tipo NiAs (22).

Los compuestos entre metales de transición como V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni y elementos semimetálicos como O, S, Se, Te, P, As, Sb y Bi, muestran propiedades magnéticas interesantes. La mayoría de estos compuestos tienen una estructura cristalina del tipo --- Ni As.

Los momentos magnéticos de los iones metálicos están algunas veces alineados paralelamente entre sí (ferromagnetismo)

y algunas veces, antiparalelamente (antiferromagnetismo). Se supone que el ferrimagnetismo se presenta cuando hay iones me-

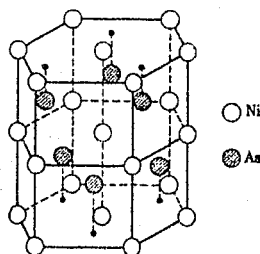


Fig.21. Estructura cristalina de los compuestos tipo NiAs.

tálicos faltantes. Una característica de este tipo de compuestos es que el ferro,ferri y antiferromagnetismo aparecen subsecuentemente con cambios de temperatura y de composición.

Un ejemplo típico de esta clase de compuestos es la pirrotita, Fe_7S_8 ($\text{Fe}_{0.875}\text{S}$) que muestra ferrimagnetismo. Haraldsen (23) hizo una investigación detallada de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los compuestos de la serie Fe-S y encontró que tienen la estructura tipo NiAs en el rango de $\text{Fe}_{0.75}\text{S}$ a $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ y magnetización espontánea entre $\text{Fe}_{0.90}\text{S}$ y $\text{Fe}_{0.935}\text{S}$. De esta investigación, Bertaut (24) dedujo que la red contiene vacancias de cationes que están ordenadas, resultando en una estructura compleja con una celda unitaria monoclínica que contiene 8 moléculas de Fe_7S_8 . Néel interpretó este ferrimagnetismo suponiendo que las vacancias en los sitios de los iones metálicos forman una super-red, concentrándose en una de las subredes antiferromagnéticas, de manera que la diferencia en el número de iones Fe entre las dos subredes da origen a la magnetización espontánea. El compuesto FeS mues

tra antiferromagnetismo debido a la compensación de las magnetizaciones de ambas subredes.

Otros compuestos (25,26,27).

En el sistema Cr-S, el $\text{Cr}_{1-x}\text{S}_x$ muestra ferrimagnetismo entre -114°C y su punto de Curie, 40°C , pero el ferrimagnetismo desaparece repentinamente abajo de 114°C , transformándose en antiferromagnético.

En el sistema MnSb-CrSb existe ferrimagnetismo o antiferromagnetismo según la concentración de los componentes. La temperatura de Néel es diferente a la temperatura ferrimagnética de Curie.

Se ha reportado también un fluoruro ferrimagnético: $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, cuya estructura (a altas temperaturas) es sencilla, con una celda unitaria que contiene 6 iones Fe^{3+} en dos sitios diferentes, 2a y 4d.

CAPITULO III

TEORIA DEL CALOR ESPECIFICO EN SOLIDOS

El cálculo del calor específico de un sólido debe tomar en cuenta las contribuciones a la energía interna del sólido debidas a diferentes fenómenos, entre los que se cuentan las vibraciones de los átomos en la red, la contribución del movimiento traslacional de los electrones libre (que sólo se encuentran en los metales) y la contribución de la excitación de los magnones (que sólo se presentan en sustancias magnéticas). Los efectos de estos fenómenos no son apreciables en el mismo rango de temperatura. Por ejemplo, el movimiento de los electrones libres sólo tiene un efecto apreciable sobre el calor específico total a temperaturas menores de 20°K; a temperaturas moderadas y altas, la contribución principal al calor específico es debida a las vibraciones de los átomos en la red y la contribución magnética al calor específico sólo es apreciable a temperaturas del orden de 5°K.

Consideremos un cristal metálico compuesto por N átomos idénticos y supongamos que cada átomo es un oscilador armónico tridimensional que vibra independiente de los demás, es decir, su desplazamiento alrededor de su posición de equilibrio es pequeño. La energía de un oscilador armónico es la suma de sus energías cinética y potencial:

$$E = \frac{1}{2} \kappa \bar{q}^2 + (1/2m) \bar{p}^2, \quad (1)$$

donde $\bar{p}$ es el momento y $\bar{q}$ la posición. Para un oscilador tridimensional, hay tres términos de $\bar{p}$, (p_x, p_y, p_z) y tres de $\bar{q}$, (q_x, q_y, q_z), que son las seis variables independientes necesas--

rias para describir el sistema; cada átomo tiene entonces 6 -- grados de libertad.

Por la ley de la equipartición de la energía, a cada grado de libertad le corresponde una energía de $\frac{1}{2} k_B T$. Entonces un oscilador tridimensional tiene una energía de $3k_B T$, por lo que la energía interna del cristal es:

$$U = 3 N k_B T ,$$

y por definición, la capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3 N k_B ,$$

siendo el calor específico c_v la capacidad calorífica por gramo.

Este resultado, conocido como Ley de Dulong y Petit, nos dice que la capacidad calorífica es constante, independiente de la temperatura y concuerda con las observaciones experimenta--

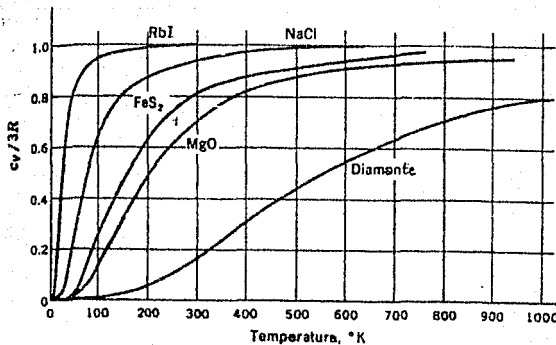


Fig.22. Variación de $c/3R$ vs. T de algunos compuestos.

les a temperaturas superiores a la ambiente. Pero a temperaturas menores, teoría y experimentos discrepan seriamente, pues se encuentra que el calor específico de todas las sustancias - tiende a cero, siendo entonces proporcional a T^3 como se ve en la Fig.22.

La mecánica estadística clásica no ofreció una explicación concordante con esta variación del calor específico con la temperatura; la explicación surgió con el desarrollo de la teoría cuántica.

Según la mecánica clásica, si la amplitud de los desplazamientos de un oscilador armónico tridimensional es pequeña, su movimiento puede describirse por tres ecuaciones del tipo (1), o sea, como el de tres osciladores unidimensionales. Entonces en el cristal podemos considerar $3N$ osciladores armónicos simples.

Según la teoría cuántica, la energía ϵ de cada uno de esos osciladores puede tomar solamente los valores discretos

$$\epsilon_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) h \nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Sea Z la función de partición del sistema,

$$Z = \sum_n \exp(-\epsilon_n / k_B T).$$

Entonces

$$Z = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}},$$

y como

$$U = 3Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z,$$

tenemos que

$$U = 3N \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right),$$

siendo la energía promedio de cada oscilador:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}.$$

En general, los $3N$ osciladores no tienen la misma frecuencia. Sea dN_ν el número de osciladores cuya frecuencia está entre ν y $\nu + d\nu$. Entonces

$$dN_\nu = g(\nu) d\nu,$$

donde $g(\nu)$ debe cumplir que

$$\int dN_\nu = \int g(\nu) d\nu = 3N.$$

Entonces la energía de las N partículas del cristal es:

$$U = \langle E \rangle dN_\nu = \int \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) g(\nu) d\nu,$$

por lo cual la capacidad calorífica del cristal es:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int \frac{(1/k_B) (h\nu/T)^2 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} g(\nu) d\nu \quad (2).$$

Einstein (28) consideró un modelo muy sencillo en el cual los átomos de la red vibran todos con la misma frecuencia ν_E . Es decir, $g(\nu) = 0$ para $\nu \neq \nu_E$ y $g(\nu) \neq 0$ para $\nu = \nu_E$. Entonces la ecuación (2) se transforma en:

$$C_V = 3Nk_B \frac{(\nu_E h/k_B T)^2 e^{h\nu_E/k_B T}}{(e^{h\nu_E/k_B T} - 1)^2}.$$

Si definimos $\Theta_E = h\nu_E/k_B$ y hacemos N igual al número de

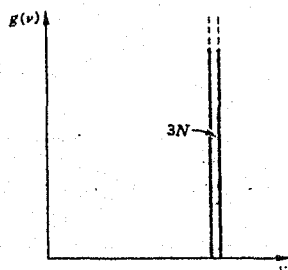


Fig. 23. Distribución de frecuencias en el modelo de Einstein.

Avogadro, $N_A = R/k_B$, obtenemos:

$$\frac{C_V}{3R} = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2},$$

Este fue el primer intento de aplicar la teoría cuántica al calor específico de los sólidos y, aunque la suposición de frecuencias iguales para todos los osciladores armónicos está alejada de la realidad, la expresión de Einstein fue un paso fundamental en el campo teórico del calor específico en sólidos.

Cuando $T \rightarrow \infty$, $(C_V/3R) \rightarrow 1$, de acuerdo a la ley de Dulong y Petit. Cuando $T \rightarrow 0$, $(C_V/3R) \rightarrow 0$ de acuerdo con los experimentos. Pero en la teoría de Einstein, C_V tiende a cero exponencialmente, lo cual es más rápido de lo que ocurre en la realidad.

Debye (29) en cambio consideró al sólido como un medio continuo isotrópico para así calcular una distribución de frecuencias resultante de la propagación de ondas en el cristal. Supuso además un espectro continuo de frecuencias, desde cero has-

ta una frecuencia máxima ν_m .

Esta frecuencia de corte ν_m se toma de modo que la longitud de onda correspondiente tenga dimensiones atómicas.

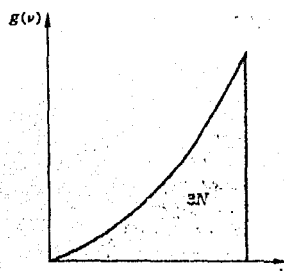


Fig. 24. Distribución de las frecuencias en el modelo de Debye.

La distribución de frecuencias que Debye utilizó para su modelo, es:

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 \quad \text{para } \nu \leq \nu_m$$

$$g(\nu) = 0 \quad \text{para } \nu > \nu_m$$

y esta $g(\nu)$ cumple que $\int g(\nu) d\nu = 3N$.

Entonces, de la ecuación (2) obtenemos que

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = \int_0^{\nu_m} \frac{(3\nu^2/\nu_m^3) (h\nu/k_B T)^0 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} d\nu.$$

Si definimos una x tal que $x = h\nu/k_B T$ y $x_m = h\nu_m/k_B T = \theta_0/T$, donde $\theta_0 = h\nu_m/k_B$, y además hacemos $N = N_A$, entonces:

$$\frac{C_V}{3R} = \frac{3}{(\theta_0/T)^3} \int_0^{\theta_0/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

A temperaturas altas, $T \gg \theta_D$, el límite superior de la integral se hace pequeño y el integrando se reduce a x^2 que, integrado, se hace $\frac{1}{3} (\theta_D/T)^3$. Es decir, $(c_v/3R) \rightarrow 1$ según la ley de Dulong y Petit.

A temperaturas muy bajas ($T < \theta_D/10$), el límite superior de la integral puede tomarse como infinito, en cuyo caso:

$$\frac{c_v}{3R} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3.$$

Esta es la ley T^3 de Debye y predice que el calor específico de un sólido debe tender a cero como T^3 cerca del cero absoluto, lo cual concuerda con los experimentos.

Sin embargo, con el advenimiento de mediciones del calor específico a muy bajas temperaturas (en el rango del helio líquido), vuelven a encontrarse discrepancias notables entre teoría y experimentos. Estos muestran que hay un término lineal en el calor específico de los metales. Al desarrollarse la teoría del electrón libre, se atribuyó este término a la parte de la energía interna con que contribuyen los electrones de conducción.

La variación del calor específico de los metales con la temperatura fue un enigma hasta que Sommerfeld aplicó la estadística de Fermi-Dirac a los electrones libres de un metal y demostró que la contribución de estos a la capacidad calorífica sólo es apreciable a bajas temperaturas, siendo entonces lineal en T , cuando la T^3 de Debye se hace pequeña. A temperaturas más altas, el término lineal es pequeño comparado con el efecto de las vibraciones de la red.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, sólo dos electrones (con espines opuestos) pueden ocupar el mismo estado cuántico. A la temperatura de cero absoluto, no pueden estar todos los electrones en el estado de más baja energía; en este caso, todos los estados de menor energía están ocupados hasta el estado con energía ϵ_F , energía de Fermi.

Según la estadística de Fermi-Dirac, el número probable de partículas con energía ϵ_k es:

$$N_k = \frac{g_k}{\exp[(\epsilon_k - \epsilon_F)/k_B T] + 1},$$

donde g_k es el número de niveles con energía ϵ_k . Los niveles de energía están tan cercanos que es conveniente definir la densidad de estados $n(\epsilon) d\epsilon$ como el número de estados entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ por unidad de volumen.

Sea $f(\epsilon) = N_k/g_k$ el índice de ocupación de un estado con energía ϵ_k . Cuando $T \rightarrow 0$, $f(\epsilon) = 1$ para cualquier energía $\epsilon < \epsilon_F$ y $f(\epsilon) = 0$ para $\epsilon > \epsilon_F$. Es decir, todos los estados con energía inferior a ϵ_F están completamente ocupados, mientras que todos los estados por encima de ϵ_F están vacíos. A una cierta temperatura T , algunas de las partículas que estén a una distancia $k_B T$ de ϵ_F , tendrán suficiente energía térmica como para ser excitadas a estados con energías superiores. La energía de Fermi de un sistema electrónico en estas condiciones es tal que $k_B T_{ambiente} \ll \epsilon_F$, por lo que el número de excitaciones a temperatura ambiente es muy pequeño (es decir, el sistema está altamente degenerado). Consecuentemente, no es necesario conocer todos los niveles de energía del metal para calcular el calor específico electrónico; basta con conocer el número de estados en la vecindad de ϵ_F .

La energía promedio del sistema electrónico es (30):

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon = (k_B T)^2 \int_0^{\infty} \frac{n(x) dx}{e^{x-\xi} + 1},$$

donde $x = \epsilon/k_B T$ y $\xi = \epsilon_F/k_B T$.

Podemos separar la integral en dos rangos: $(0, \xi)$ y (ξ, ∞) de modo que:

$$\frac{\bar{E}}{(k_B T)^2} = \int_0^{\xi} n x dx - \int_0^{\xi} \frac{n x dx}{1 + e^{\xi-x}} + \int_{\xi}^{\infty} \frac{n x dx}{e^{x-\xi} + 1}.$$

Si sustituimos $u = x - \xi$ en la tercera integral,

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{n(x) dx}{e^{x-\xi} + 1} = \int_0^{\infty} \frac{(u + \xi) n(u) du}{(e^{u+1} + 1)},$$

y en la segunda integral, $u = \xi - x$,

$$\int_0^{\xi} \frac{n(x) dx}{1 + e^{\xi-x}} = \int_{\xi}^0 \frac{(\xi - u) n(u) du}{(e^u + 1)}.$$

Si extendemos este último rango de integración de ∞ a 0, causamos un error despreciable de $e^{-\xi}$ únicamente. Entonces:

$$\bar{E} = \int_0^{\xi} n(u) du + 2(\kappa_0 T)^2 n(\xi) \int_0^{\infty} \frac{u du}{e^u + 1}.$$

El primer término de la derecha es la energía interna a 0°K , mientras que la integral de 0 a ∞ de $u/(e^u + 1)$ puede transformarse en la serie $\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^2}$, cuyo valor es $\pi^2/12$.

Entonces, la energía es

$$\bar{E} = E_0 + \frac{\pi^2}{6} (\kappa_0 T)^2 n(\xi)$$

y la capacidad calorífica del sistema electrónico es:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} \kappa_0^2 n(\xi) T.$$

Aunque a temperatura ambiente la contribución electrónica a la capacidad calorífica del metal es insignificante comparada con la contribución de la red, la situación es diferente a bajas temperaturas ($T \ll T_F$). En general, a temperaturas tales que $T < \Theta_0/25$, ambos términos son de magnitud comparable y el calor específico observado es de la forma

$$C = \beta T^3 + \gamma T.$$

Calor específico magnético.

En las sustancias magnéticas existe una contribución importante a la capacidad calorífica en el intervalo de temperaturas en que los momentos magnéticos se ordenan (un cambio en el grado de orden implica un cambio en la entropía y por lo tanto, una contribución a la capacidad calorífica).

El trabajo realizado para incrementar la magnetización de una sustancia, de I a $I + dI$, bajo la acción del campo molecular, es:

$$dE = \mu I dI,$$

de modo que la energía interna del estado con magnetización espontánea I , es:

$$E = \int dE = \int_0^I \mu I dI = \frac{\mu}{2} I^2,$$

y, por definición

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{\mu}{2} \frac{d(I^2)}{dT}.$$

Según la aproximación de Weiss, para un ferromagneto en ausencia de campo externo,

$$I = \frac{NM^2}{3k_B T} H_m.$$

Utilizando la condición $M = \mu_B g [S(S+1)]^{1/2}$, tenemos:

$$I = \frac{N\mu_B^2 g^2 (S(S+1))}{3k_B T} H_m ;$$

entonces

$$\frac{dI}{dT} = \frac{N\mu_B^2 g^2 (S(S+1))}{3k_B T^2} H_m$$

y por lo tanto,

$$C_{mag} = \frac{H_m^2 N \mu_0^2}{3 K_B T^2} \frac{S(S+1)}{2}.$$

para un ferrimagneto, reemplazamos S por S_A y obtenemos

$$C_{mag} = \frac{H_m^2 \mu_0^2}{3 K_B T} \frac{S_A^2 S_B^2 + \sqrt{2} S_A S_B (S_A - S_B)}{[S_A(S_A - S_B)^2]}.$$

Ya vimos en la teoría de las ondas de espín para el ferro y el ferrimagnetismo que la energía de excitación de una onda de espín con vector de onda κ es:

$$E_\kappa = \hbar \omega_\kappa.$$

Entonces la energía almacenada en las ondas de espín es:

$$\mathcal{U}_M = \sum_\kappa \hbar \omega_\kappa = \sum_\kappa \hbar (2JS a^2 \kappa^2).$$

Por otra parte, sabemos que $\sum_\kappa \hbar \omega_\kappa = \int d\omega \mathcal{Q}(\omega) \langle n(\omega) \rangle$ y que $\mathcal{Q}(\omega) d\omega = (1/2\pi)^3 (4\pi \kappa^2) d\kappa$. Entonces,

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_M &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^\infty \frac{(2JS a^2 \kappa^2) \kappa^2 d\kappa}{\exp(2JS a^2 \kappa^2 / K_B T) - 1} \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 2JS \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{K_B T}{2JS}\right)^{3/2} \frac{3\pi^{1/2}}{8} \zeta(3/2). \end{aligned}$$

La capacidad calorífica magnética (a volumen constante) - es la derivada de $\mathcal{U}_M$ con respecto a T :

$$C_M = \frac{6}{\pi} K_B \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{1}{2\pi^2} \frac{3\pi^{1/2}}{8} \zeta(3/2) \left(\frac{K_B T}{2JS}\right)^{3/2},$$

es decir,

$$C_M = \frac{9}{8} N K_B \left(\frac{K_B T}{2JS}\right)^{3/2},$$

donde N es el número de iones del sistema y q es una constante cuyos valores son 0.113 para redes sc, 0.113/2 para bcc y 0.113/4 para fcc. Si N es el número de Avogadro, tendremos el calor específico molar.

Para extender este resultado al caso del ferrimagnetismo, tenemos que reemplazar el número cuántico de espín S por su valor efectivo, obteniendo:

$$C_M = q N k_B \left(\frac{2 k_B T (S^A - S^B)}{2J [S^A S^B + \sqrt{2} S^A S^B (S^A - S^B)]} \right)^{1/2}.$$

Es muy importante hacer notar que, tanto para ferro como para ferrimagnetos, las leyes de $T^{3/2}$ son inadecuadas a temperaturas altas en que la excitación de ondas de espín con vectores de onda K grandes, es considerable. En este caso, la dependencia parabólica de la energía de las ondas de espín con K^2 ya no será exacta. Al incluir en el desarrollo que hemos hecho para la ley de Bloch un término en K^4 , se introduce un término proporcional a $T^{5/2}$ en las ecuaciones para I y C_M .

Dyson (31,32) llevó a cabo una generalización de la teoría de las ondas de espín para un ferromagneto ideal según el modelo de Heisenberg y obtuvo que

$$I = I_0 (1 - A_1 T^{3/2} - A_2 T^{5/2} - \dots) \quad (4).$$

Los términos en $T^{3/2}$, $T^{5/2}$, ..., deberán contribuir significativamente a temperaturas que excedan aproximadamente en 1/10 de la temperatura crítica y estas contribuciones se han identificado ya en algunas mediciones experimentales.

CAPITULO IV

MEDICIONES DEL CALOR ESPECIFICO EN FERRIMAGNETOS

Una propiedad muy importante de los ferrimagnetos es el hecho de que casi todas las sustancias que son ferrimagnéticas son aislantes eléctricos, en contraste con las sustancias ferromagnéticas, la mayoría de las cuales son metales o buenos conductores.

Desde el punto de vista práctico existen muchas ventajas al estudiar sustancias aislantes, ya que con éstas es posible llevar a cabo experimentos en todo el rango del espectro electromagnético sin interferencia de corrientes espúreas. Y desde el punto de vista teórico, también hay grandes ventajas en trabajar con materiales que no contengan electrones libres. Esto evita todas las complicaciones de los efectos de estructura de bandas y permite utilizar el concepto de iones magnéticos discretos enlazados iónica o covalentemente en la red cristalina. Bajo estas circunstancias es posible aplicar muchos de los resultados de la teoría de los paramagnetos, ya bastante desarrollada, y es posible deducir muchas propiedades ferrimagnéticas de compuestos complejos a partir de las propiedades conocidas de los iones constituyentes.

Entonces, al ser aislantes, los ferrimagnetos son ideales para el estudio del calor específico, ya que no presentan el término lineal δT de los ferromagnetos conductores.

La importancia experimental de realizar mediciones de calor específico en ferrimagnetos estriba en la información básica que se puede obtener sobre los fenómenos magnéticos, de los cuales son los más importantes:

1. Ordenamiento en el punto de Curie. Al empezar el ordenamiento cerca del punto crítico, la entropía disminuye con la

temperatura y esto corresponde, como ya dijimos, a una contribución adicional al calor específico. En las sustancias ferro y antiferromagnéticas, se observa generalmente una anomalía tipo λ en el calor específico y el pico de ésta se toma usualmente como definición del punto de Curie (o de Néel, en su caso), aunque puede ser que ésta no sea exactamente la temperatura a la cual se inicia el ordenamiento. Si se pudiera hacer una estimación de la parte no magnética del calor específico, ya sea por una interpolación de las temperaturas alejadas de la anomalía, o por comparación con sustancias similares que no muestren anomalías, podría calcularse el cambio en la entropía integrando el excedente en el calor específico. Esta información complementa los datos magnéticos normales y actúa como comprobación de los modelos teóricos de ordenamiento. Sólomente se ha realizado un experimento de este tipo específicamente en compuestos ferrimagnéticos (33) en CuFe_2O_4 . En el NiCr_2O_4 se ha observado una interesante anomalía en el calor específico a 310°K , bastante alejada de su punto crítico de Curie, 80°K (34), y ésta se ha interpretado como debida posiblemente a un ordenamiento en el que una subred es antiferromagnética, mientras que la otra es aún paramagnética (35).

2. Cambios de fase cristalinos. Una anomalía tipo λ en el calor específico podría también indicar un cambio de fase bajo el punto de Curie y este efecto se ha observado en Fe_3O_4 a 120°K (36). El calor específico puede ser un instrumento muy útil para estudiar cambios de fase en otras sustancias ferrimagnéticas.

3. Ondas de espín. Probablemente el efecto más importante a estudiar en el calor específico magnético es la contribución de las ondas de espín a bajas temperaturas.

Para poder comparar el cálculo teórico de las magnetizaciones y los calores específicos con los valores experimentales, es necesario realizar mediciones extremadamente sensibles. En el caso del calor específico de los metales se requiere, co

me ya dijimos, separar la contribución magnética de las contribuciones electrónica y de la red, y la dificultad principal se introduce debido al calor específico electrónico relativamente grande que, a bajas temperaturas, varía como T .

Los primeros intentos de observar el comportamiento $T^{3/2}$ en ferromagnetos, no tuvieron mucho éxito. En 1936, Fallot (37) observó que sus datos de la magnetización del Fe y Ni, -- a bajo de 200°K, podían ajustarse a una relación $T^{3/2}$, pero la evidencia no era concluyente. Un año después, Weiss (38) reportó que el decremento en la magnetización de una muestra de Fe_3Al , desde 20°K hasta la temperatura ambiente, parecía ape-- garse a una ley $T^{3/2}$.

Durante los quince años siguientes no existió ninguna -- otra confirmación experimental de la teoría de las ondas de es-- pín. Pero desde 1953 se han encontrado evidencias inequívocas -- del comportamiento $T^{3/2}$ en una gran variedad de materiales mag-- néticos.

Pugh y Argyle (39) midieron directamente el cambio en la magnetización de un cristal de Ni, como resultado de un peque-- ño incremento en la temperatura, entre 4 y 120°K. Encontraron que el término dominante en I es el de $T^{3/2}$, de acuerdo a la -- teoría de las ondas de espín, y que $A_1 = (9.65 \pm 0.25) \times 10^{-6}$ y -- $A_2 = (2.6 \pm 1.5) \times 10^{-7}$. Hicieron también mediciones similares para el Fe, encontrando que $A_1 = 3.3 \times 10^{-6}$.

Rayne y Chandrasekhar (40) encontraron que el calor espe-- cífico del Fe presenta el término $T^{3/2}$ que predice la teoría de las ondas de espín.

Elliot (41) encontró que, para el Gd, $(I_0 - I)$ varía como $T^{3/2}$ hasta una temperatura de 0.8 °K.

Gossard, Jaccarino y Remeicka (42) investigaron el com-- puesto CrBr_2 , ferromagneto no metálico, y su magnetización es-- pontánea entre 1 y 4.5°K. Encontraron que su variación con la temperatura puede representarse adecuadamente por la ecuación (4):

$$I = I_0 (1 - A_1 T^{3/2} - A_2 T^{5/2}),$$

con $A_1 = (2,54 \pm 0.7) \times 10^{-3}$ y $A_2 = (3.0 \pm 1.0) \times 10^{-6}$.

El primer experimento para detectar el término C_{mag} en ferrimagnetos, lo reportó Kouvel (43), quien midió el calor específico de la magnetita, Fe_3O_4 , entre 1.8 y 4°K y encontró una clara evidencia de la presencia de un término $T^{3/2}$, además de la contribución T^3 de la red.

Edmonds y Petersen (44) midieron el calor específico de una muestra policristalina pura de YIG entre 1 y 4°K y encontraron que el calor específico consta de una parte que depende de $T^{3/2}$ (contribución magnética) y una dependiente de T^3 (contribución de la red). Obtuvieron que $C_V(YIG) = 68.9 T^{3/2} + 29.3 T^3$ erg/cm³°K, y utilizando la ecuación $C_V(\text{red}) = \left(\frac{12}{5}\right) \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ con N , número total de átomos por unidad de volumen y la relación de dispersión para las ondas de espín, $\hbar \omega = D k^2$, con $D = 2 \sqrt{S} a^2$, obtienen que el calor específico magnónico por unidad de volumen es: $C_V(\text{mag}) = \left[\frac{15}{8} (3/2) (1.341) \pi^{-3/2} \right] k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{3/2} = 0.113 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{3/2}$. Llama la atención que no presentan una discusión de sus errores experimentales.

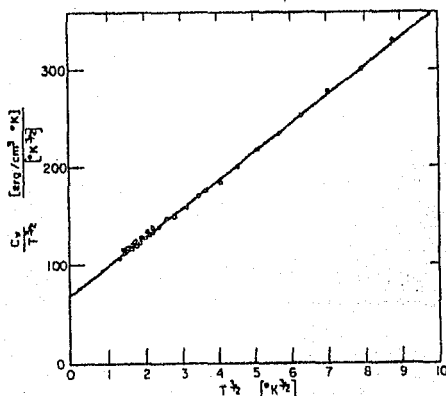


Fig.25. Calor específico por unidad de volumen de YIG, analizado en sus dos componentes graficando $C_V/T^{3/2}$ vs. $T^{3/2}$ (44).

Kunzler, Walker y Galt (45) midieron el calor específico del YIG a 1.45°K como función del campo magnético aplicado, utilizando calorimetría adiabática. Su problema principal en el experimento fue el montaje de la muestra, que influyó notablemente en las mediciones de los cambios de temperatura en ésta. Estas mediciones debían realizarse sin alterar la capacidad calorífica significativamente, ni destruir el alto grado de aislamiento térmico requerido y en especial, sin introducir cantidades, aún pequesísimas, de materiales paramagnéticos, debido a su gran capacidad calorífica en este rango de temperatura y cuya presencia en cantidades significativas daría lugar a cambios espureos en T . Por todo esto, adoptaron un método consistente en sostener la muestra en polvo de silicio que es una sustancia que se puede obtener muy pura y no existe el peligro de efectos espureos por la presencia de impurezas paramagnéticas.

El calor específico del YIG se midió añadiendo cantidades conocidas de calor por medio de un calentador de resistencia y observando el cambio en T de la muestra. El calor específico para $H = 0$ fue de 126 erg/°K cm³. Se estimó que 5 erg/°K cm³ incluidos en ese valor para C_v se deben a la contribución de los alrededores. Encontraron que el calor específico decrece al aumentar H y que, para $H = 0$,

$$C_{TOTAL} = 0.628 K_B \left(\frac{K_B}{\pi k_B} \right) T^{3/2} + 20.5 T^3$$

$$= C_{mag} + C_{rad} = 33.6 T^{3/2} + 20.5 T^3 \text{ erg/°K cm}^3.$$

Los resultados de Kunzler, Walker y Galt, se encuentran graficados en la Fig. 27.

Pollack y Atkins (46) encontraron el calor específico magnético de las ferritas de Li, Co, Mg y Ni y observaron que sigue la ley de $T^{3/2}$ entre 1.6 y 5°K.

Shinozaki (47) midió el calor específico del YIG entre -- 1.5 y 4.2°K. Utilizó calorimetría adiabática y para evitar --- errores asociados a la desadsorción de gas de intercambio entre los períodos de calentamiento, utilizó un switch térmico mecánico. Analizó el calor específico en dos partes: la contribu-- ción magnética ($T^{3/2}$) y la de la red (T^3). Sus resultados pue

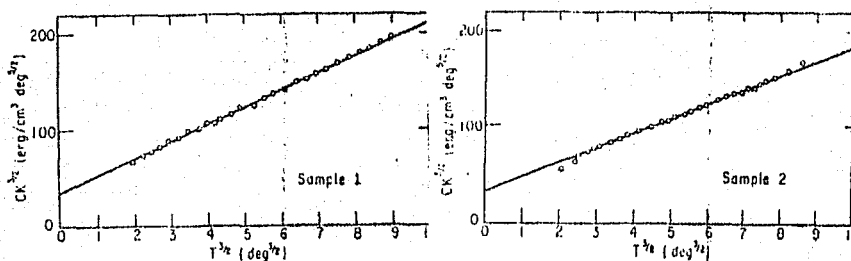


Fig. 26. Calor específico de dos muestras de YIG vs. la temperatura (Shinozaki).

den representarse por $C = a T^{3/2} + b T^3$. Suponiendo que $\hbar\omega = D\kappa^2$, obtiene para b el valor $\left(\frac{15}{8}\right) \left(1.341 \pi^{-3/2}\right) \mu_B \left(\frac{\kappa_B}{D}\right)^{3/2} = 0.113 \kappa_B \left(\frac{\kappa_B}{D}\right)^{3/2}$. (ver también la Fig. 27).

Harris y Meyer (48) midieron con calorimetría adiabática la capacidad calorífica de los granates de hierro y Sm, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu entre 1.3 y 20.6°K. Comparando sus resultados con los modelos teóricos del campo molecular de Weiss (WMF) y el de las ondas de espín, concluyen que, en general, para temperaturas menores que $\sim E_1/2\kappa_B$, donde E_1 es la energía del primer estado excitado, los resultados se pueden interpretar -- utilizando la aproximación de las ondas de espín, mientras que para temperaturas mayores que $E_1/6\kappa_B$, el tratamiento con el campo molecular de Weiss es válido. En el intervalo de temperatura entre estos dos límites, ambas aproximaciones son igual--

mente buenas. En las siguientes figuras se encuentran sus resultados experimentales.

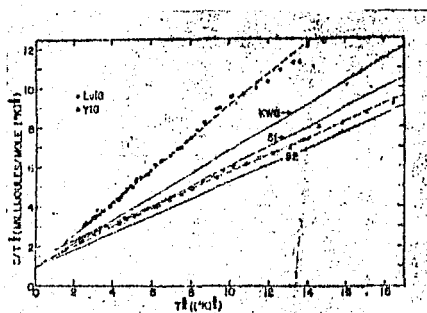


Fig. 27.

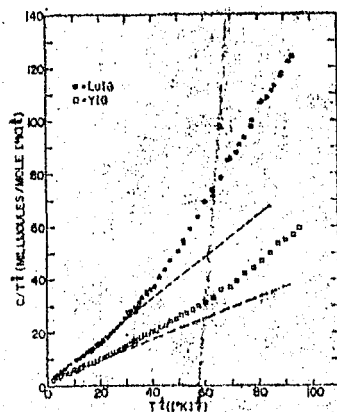


Fig. 28.

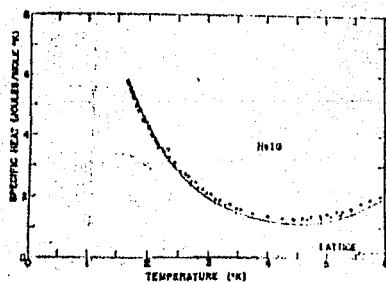


Fig. 29.

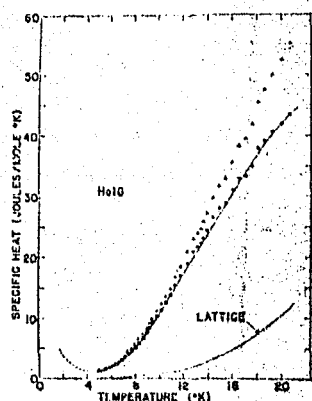


Fig. 30.

Fig. 27. Calor específico del YIG y el LuIG entre 1.5 y 6°K graficados como $C/T^{3/2}$ vs. $T^{3/2}$. La línea KWG representa los resultados de Kunzler, Walker y Galt para el YIG. Las líneas S, y S₂ representan los datos de Shinozaki para el YIG.

Fig. 28. Calor específico del YIG y el LuIG entre 1.5 y --

21°K, graficados como $C/T^{3/2}$ vs. $T^{3/2}$. Las curvas discontinuas - son las extrapolaciones de los resultados para temperaturas bajo 6°K.

Fig. 29. Calor específico del HoIG entre 1.5 y 6°K. ●, -- $C_{mag} + C_{nuc}$. La curva continua se calculó con el WMF.

Fig. 30. Calor específico del HoIG entre 5 y 21°K. Δ, calor específico total; ●, $C_{mag} + C_{nuc}$. La curva continua se calculó con el WMF.

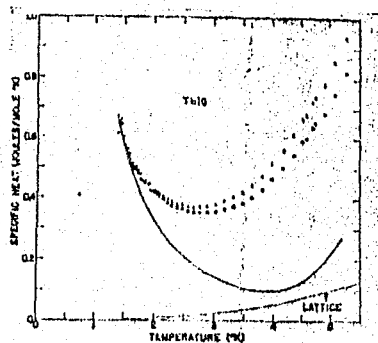


Fig. 31.

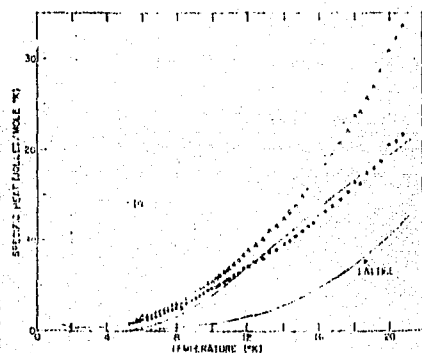


Fig. 32.

Fig. 31. Calor específico del TbIG entre 1.3 y 5°K. Δ, calor específico total; ●, $C_{mag} + C_{nuc}$. La curva continua se calculó con el WMF.

Fig. 32. Calor específico del TbIG entre 5 y 21°K. Δ, calor específico total; ●, $C_{mag} + C_{nuc}$. Curva continua, WMF.

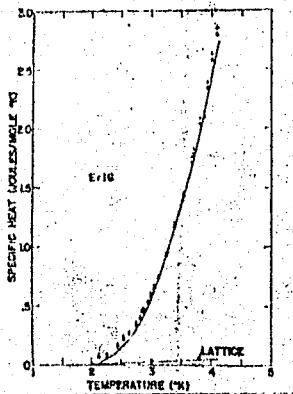


Fig. 33.

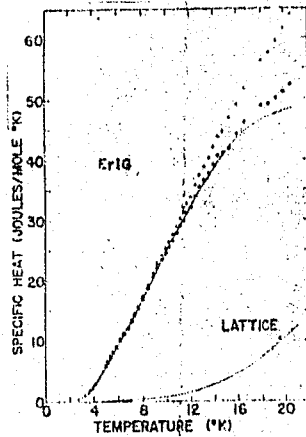


Fig. 34.

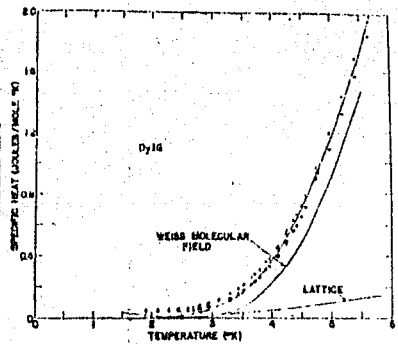


Fig. 35.

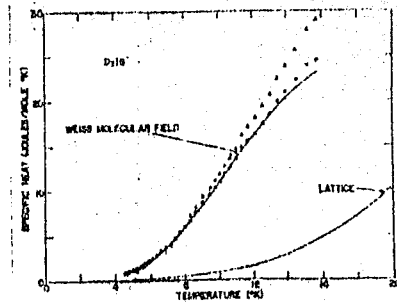


Fig. 36.

Fig. 33. Calor específico del ErIG entre 2 y 4°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, $C_{mag} + C_{luc}$. Curva continua calculada con - WMF.

Fig. 34 Calor específico del ErIG entre 4 y 21°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, C_{mag} . Curva continua, WMF.

Fig.35. Calor específico del DyIG entre 2 y 6°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, $C_{mag} + C_{luc}$. Curva continua, WMF. Curva discontinua, calculada por la aproximación de las ondas de espín.

Fig.36. Calor específico del DyIG entre 5 y 16°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, $C_{mag} + C_{luc}$. Curva continua, WMF.

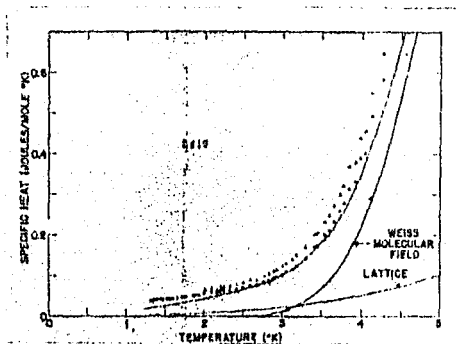


Fig.37.

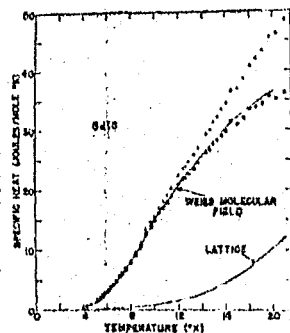


Fig.38.

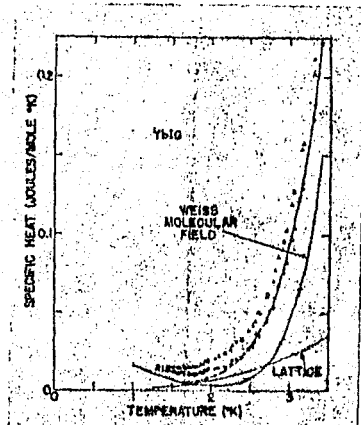


Fig.39.

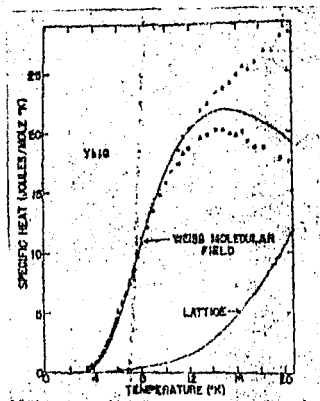


Fig.40.

Fig.37. Calor específico del GdIG entre 1.3 y 4°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, calor específico magnético. La línea punteada se calculó según la aproximación de las ondas de espín

para $D=7.7 \text{ cm}^{-1}$ y $\hbar\omega_1=28.6 \text{ cm}^{-1}$. La curva según el modelo WMF se calculó para $E_1=27.8 \text{ cm}^{-1}$.

Fig.38. Calor específico del GdIG entre 4 y 21°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, calor específico magnético. La curva WMF se calculó para $E_1=27.8 \text{ cm}^{-1}$ y coincide prácticamente con la calculada por la aproximación de las ondas de espín (no se muestra en la figura) hasta unos 16°K.

Fig. 39. Calor específico del YbIG entre 1.3 y 3°K. Aquí se tomó en cuenta el calor específico nuclear. Δ , calor específico total; $\bullet$, $C_{\text{mag}} + C_{\text{nuc}}$. La línea del WMF se calculó con $E_1=25 \text{ cm}^{-1}$. La línea punteada, calculada con la aproximación de las ondas de espín y $\hbar\omega_2=17.4 \text{ cm}^{-1}$ y $\hbar\omega_1=26 \text{ cm}^{-1}$. C_{nuc} se midió por resonancia paramagnética.

Fig.40. Calor específico del YbIG entre 3 y 21°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, C_{mag} . La curva WMF se calculó con $E_1=25 \text{ cm}^{-1}$.

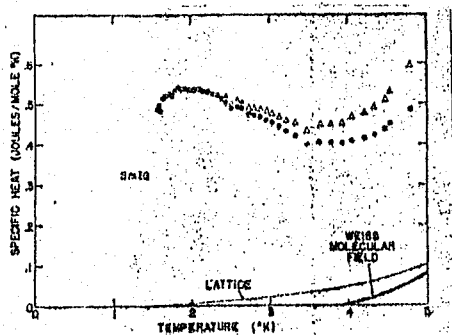


Fig.41.

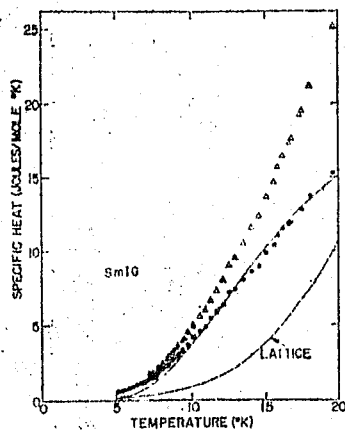


Fig.42.

Fig.41. Calor específico del SmIG entre 1.6 y 5°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, $C_{\text{mag}} + C_{\text{nuc}}$. Curva continua, WMF.

Fig.42. Calor específico del SmIG entre 5 y 20°K. Δ , calor específico total; $\bullet$, C_{mag} . Curva continua, WMF.

Venero y Westrum (49) midieron por medio de un criostato-adiabático la capacidad calorífica de la ferrita de litio, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ entre 5 y 545°K sin encontrar transiciones o anomalías. La capacidad calorífica del $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ muestra la dependencia en $T^{3/2}$ esperada para una sustancia ferrimagnética.

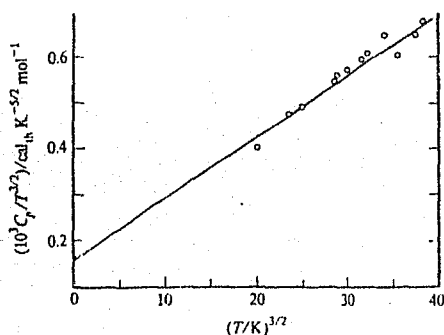


Fig.43. Gráfica de $C/T^{3/2}$ vs. $T^{3/2}$ para la ferrita de litio. (Venero y Westrum).

La capacidad calorífica de la ferrita de litio se extrapola bajo 5°K utilizando una ecuación de la forma $C = a \cdot T^3 + b T^{3/2}$, obteniendo a y b de la gráfica por medio de mínimos cuadrados, $a = 13 \pm 5 \mu\text{cal K}^{-4} \text{mol}^{-1}$ y $b = 160 \pm 2 \mu\text{cal K}^{-5/2}$.

TABLA COMPARATIVA DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

CALOR ESPECIFICO DEL YIG

Autor	Intervalo de Temperatura	C_v red	C_v mag
		$b T^2$ $b[\text{erg/cm}^3 \text{K}^2]$	$a T^{3/2}$ $a[\text{erg/cm}^3 \text{K}^{3/2}]$
Edmonds y Petersen.	1 a 4°K	29.3	68.9
Kunzler, Walker y Galt.	1.45°K	20.5	33.6
Shinozaki.	1.5 a 4.2°K	17.6	34.7
		15.1	32.1
Harris y Meyer.	1.3 a 20.6°K	12.8	75.7

CAPACIDAD CALORIFICA DE LA FERRITA DE LITIO

		$b[\mu\text{Cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	$a[\mu\text{cal K}^{-1/2}]$
Pollack y Atkins	1.6 a 5°K	24	162
Venero y Westrum.	5 a 545°K	13	160

Como se ve de la tabla comparativa de valores experimentales, los calores específicos de Shinozaki para el YIG, son considerablemente menores que el medido por Edmonds y Petersen y el de Meyer y Harris, pero comparables a los de Kunzler, Walker y Galt. Aún suponiendo impurezas magnéticas en las muestras que den como resultado diferentes C_{mag} , esto no explicaría las discrepancias en los valores de C_{red} .

En el caso de la ferrita de litio, los valores de los coeficientes de $T^{3/2}$ obtenidos por Pollack y Atkins son comparables a los de Venero y Westrum, pero no hay explicación aparente de la discrepancia en los valores de los coeficientes de T^3 .

De todo esto podemos concluir que las mediciones de calor específico de ferrimagnetos hasta ahora no son reproducibles. El problema principal estriba en la pureza y composición de las muestras, aparte de las complicaciones experimentales.

Existen tres dificultades principales para preparar muestras adecuadas para las investigaciones en ferrimagnetos:

1) Impurezas químicas. Se ha encontrado que cantidades relativamente pequeñas de impurezas metálicas pueden afectar algunas propiedades magnéticas de ciertos compuestos. Por ejemplo, se ha estimado (50) que más de un 4% de concentración de Fe_2O_3 en una muestra de LuIG, puede causar un error de más del 2% en su calor específico magnético a temperaturas menores de 5°K.

2) Incertidumbre sobre el estado de oxidación de algunos cationes. Por ejemplo, es casi imposible preparar un compuesto que contenga Fe^{2+} y oxígeno, de manera que se excluya la posibilidad de formar una cierta cantidad de Fe^{3+} . La razón principal de esto reside en las altas temperaturas que deben utilizarse para producir las muestras cristalinas. La falta de control en la composición exacta de la valencia puede producir dos efectos muy serios. Primero, si un compuesto contiene el mismo tipo de ión en dos diferentes estados de valencia, los dos iones pueden intercambiar fácilmente un electrón, produciéndose

así conductividad eléctrica. Si esto ocurre en cantidad apreciable, el ferrimagneto ya no podrá considerarse un aislante, característica que se busca para facilitar el estudio del calor específico magnético. Segundo, ciertos iones en un estado de valencia en particular, pueden tener propiedades indeseables semejantes a las de ciertas impurezas químicas.

3) Desorden de los cationes. En ciertas estructuras, un sitio particular del cristal puede ser ocupado por dos tipos de iones magnéticos, o bien, un tipo de ión puede, bajo ciertas circunstancias, distribuirse en dos tipos de sitios del cristal. Este desorden puede producir resultados importantes en las características del cristal. Afortunadamente, sólo se presenta en un número reducido de compuestos.

Desde un punto de vista teórico, sólo puede intentarse la explicación detallada de un fenómeno si el experimento se realiza con compuestos químicamente bien definidos y de estructuras regulares. En resumen, las cualidades deseables en un compuesto ferrimagnético adecuado para una investigación física detallada, son:

- 1) Una estructura cristalina bien definida, regular y de preferencia, simple.
- 2) Una relación uno a uno entre los sitios del cristal y los tipos de iones constituyentes.
- 3) Valencia única para cada tipo de ión presente; control preciso de la valencia en el método de preparación.
- 4) Un método sencillo para fabricar monocristales grandes y perfectos.

Aunque, al presente, ninguno de los compuestos ferrimagnéticos conocidos llena todos estos requisitos, parece ser que los granates de tierras raras, a pesar de sus estructuras complicadas, cumplen ampliamente los demás puntos.

En el Centro de Investigación de materiales se planea llevar a cabo un proyecto de investigación de calores específicos

en materiales ferrimagnéticos. Para medir estos calores específicos se piensa utilizar el método AC que consiste en aplicar una onda senoidal de calor a la muestra, que está acoplada térmicamente a un baño de helio líquido; la temperatura de equilibrio resultante de la muestra, es inversamente proporcional a su capacidad calorífica y se puede medir con bastante precisión.

Para estudiar la factibilidad de aplicar esta técnica, vamos a resolver el siguiente modelo (51,52,53): Considérese un sistema compuesto de una rebanada de muestra, de densidad ρ ,

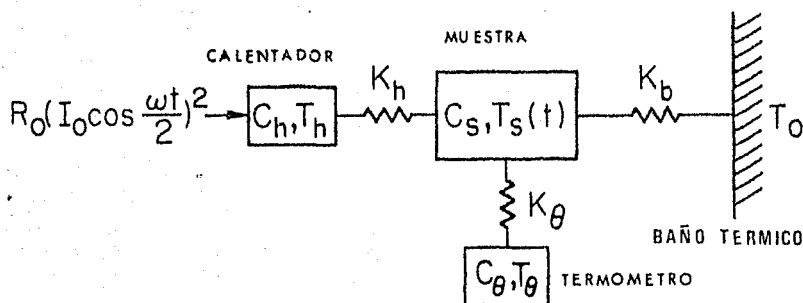


Fig.44. Sistema compuesto de calentador, muestra, termómetro y baño térmico, para la aplicación del método AC.

grosor L y área A , un calentador y un termómetro, con capacidades caloríficas C_s , C_h , C_θ . La muestra está conectada a un baño, al calentador y al termómetro, por medio de conductancias térmicas K_b , K_h y K_θ , respectivamente, y se le calienta uniformemente en $x=0$ por un flujo senoidal de calor $\dot{q}(x,t) = \dot{q}_0 e^{i\omega t}$.

Las ecuaciones térmicas del sistema, considerando que la muestra tiene conductividad térmica infinita, son:

$$C_h \dot{T}_h = \dot{Q}_h = \dot{Q}_0 (\cos \frac{\omega t}{2})^2 - K_h (T_h - T_0)$$

$$C_A \dot{T}_3 = \dot{Q}_3 = K_A (T_A - T_3) - K_b (T_3 - T_b) - K_o (T_3 - T_o)$$

$$C_o \dot{T}_o = \dot{Q}_o = K_o (T_3 - T_o).$$

Sullivan y Seidel resolvieron estas ecuaciones simultáneas para T_o , la temperatura que se mide, y encontraron que, para una muestra con conductividad térmica finita:

$$T_o = T_b + \frac{1}{2} \dot{Q}_o \left\{ \frac{1}{K_b} + \frac{1-f}{\omega C} \cos(\omega t - \alpha) \right\} = T_b + \Delta T + T_{ac} \cos(\omega t - \alpha),$$

donde $C = C_g + C_o + C_A$, α es un ángulo de fase, y f es un tér-

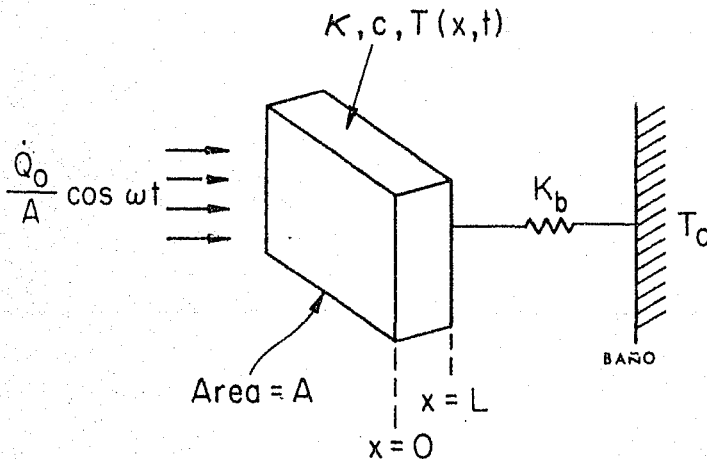


Fig.45. Muestra para el método AC.

mino complicado que depende de todos los parámetros.

Suponiendo que las capacidades caloríficas del calentador y el termómetro son mucho menores que la de la muestra; que la muestra, el calentador y el termómetro llegan al equilibrio en un tiempo mucho menor que $1/\omega$, es decir, $\omega^2(\tau_o^2 + \tau_A^2) \ll 1$, --- donde $\tau_o = C_o/K_o$ y $\tau_A = C_A/K_A$, y que la frecuencia es mucho

mayor que el inverso del tiempo de relajación entre muestra y baño $Z_s = C/k_s$, es decir, $\omega Z_s \gg 1$, entonces:

$$1-d = \left[1 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2} + \omega^2 (Z_s^2 + Z_A^2) \right]^{-1/2}$$

y

$$\alpha = \arcsen \left[1 + \left\{ \frac{1}{\omega^2 C_s^2} - \omega^2 (Z_s^2 + Z_A^2) \right\} \right]^{-1/2}.$$

Y la temperatura oscilatoria de la muestra resulta ser:

$$T_{ac} = \dot{q}(0, t) \frac{A/k_b}{\cosh \theta + (k K_b \theta / AL) \sinh \theta},$$

donde $\theta = kL(1+i)$, $k = (\omega/2\pi)^{1/2}$ y $m = k/\rho c$. c es el calor específico de la muestra y k , su conductividad térmica.

Con la condición $Z_s \omega \gg 1$, es decir, $\frac{\omega k^2 LA}{K_b} \gg 1$ y π diendo que la dimensión de la muestra sea pequeña respecto a la longitud característica, es decir, $kL \ll 1$, la T_{ac} puede expresarse como

$$\frac{T_{ac}}{\dot{q}(0, t)} \approx \frac{L}{k \theta^2} \left[\frac{AL}{k K_b \theta^2} \left(1 + \frac{\theta^2}{2!} + \frac{1}{\theta} \left(\theta + \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} \right) \right) \right]^{-1}.$$

O sea,

$$T_{ac} = \frac{-i \dot{Q}_0 e^{i\omega t}}{2A\omega\rho cL} \left[1 + \left(\frac{K_b}{\omega\rho cLA} \right)^2 + \omega^2 \left(\frac{L^2}{(90)^{1/2} m} \right) + \frac{2L K_b}{3A k} \right]^{-1/2}.$$

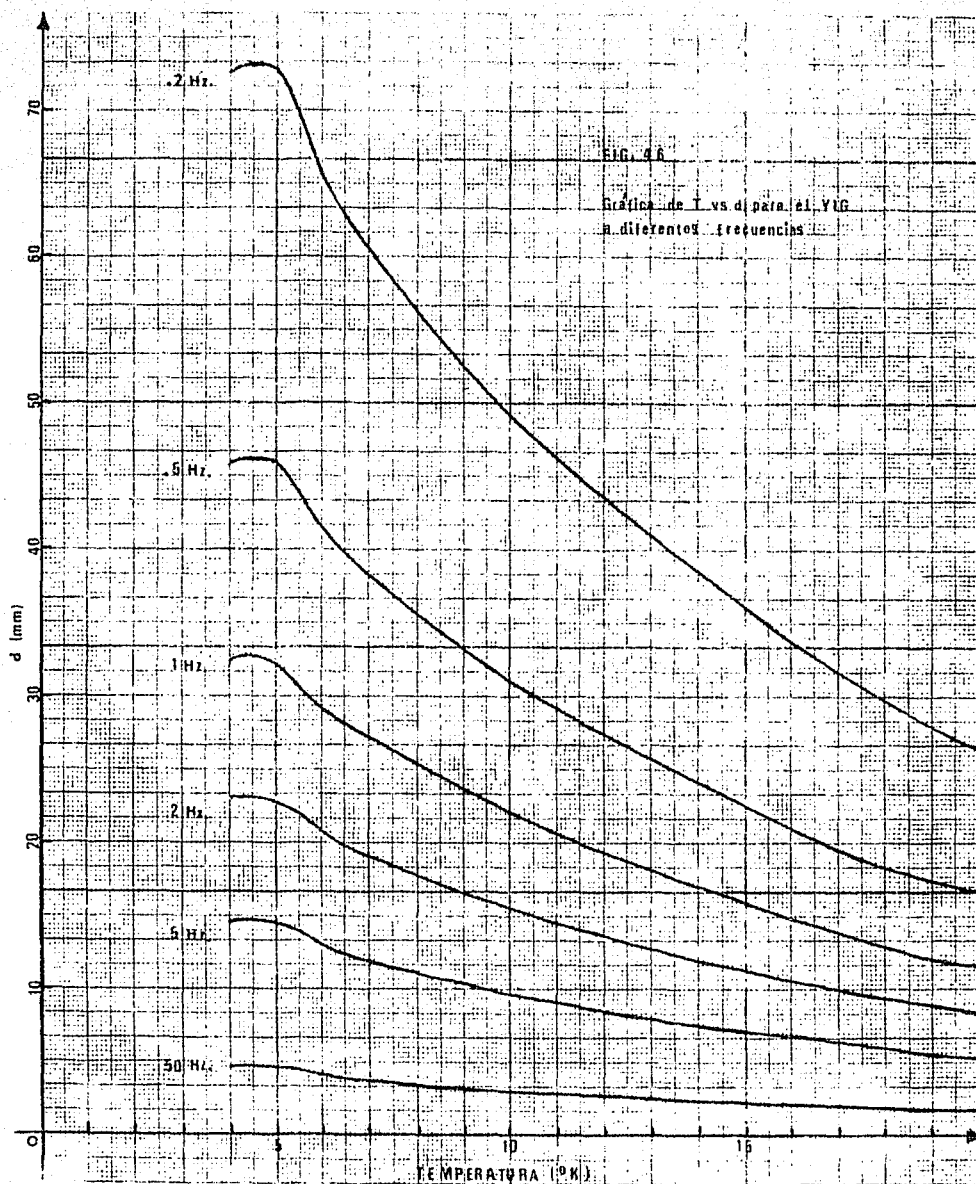
Nótese que $Z_s = \frac{c\rho LA}{K_b}$ y $C_s = \rho c LA$. Haciendo la sustitución $\tau_{int} = L^2/(90)^{1/2} m$ donde τ_{int} puede asociarse con el tiempo en el que la muestra llega al equilibrio térmico, la magnitud de T_{ac} es:

$$|T_{ac}| \approx \frac{\dot{Q}_0}{2\omega C_s} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 C_s^2} + \omega^2 \tau_{int}^2 + \frac{2L K_b}{3A k} \right]^{-1/2}.$$

Usualmente, por la condición $\lambda \ll l$, el método AC se aplica a películas delgadas; su tamaño pequeño significa que, en un rango de frecuencias de 10 a 50 Hz., la profundidad de penetración de la onda de calor será adecuada a su radio. Sin embargo, siendo necesario realizar mediciones sobre muestras voluminosas, debemos saber si es posible aplicar este método sin efectos térmicos superficiales.

Para evitar dichos efectos, requerimos que $d \left(\frac{2 \kappa(\tau)}{\omega \rho c(\tau)} \right) \gg L$.

En la gráfica de la Fig.46 se muestran los valores calculados de d para el YIG en un rango de temperaturas de 4 a 20°K y frecuencias de 0.2 a 50 Hz. Los valores de $\kappa(\tau)$ se tomaron de R.L. Douglass (1963) y los de $c(\tau)$ de A.B. Harris y H. Meyer (1962). La densidad del YIG es de 5.1 g/cm³. De esta gráfica puede observarse que, para una muestra de 2 mm. de radio y trabajando con una frecuencia de 25 Hz. se evitarán los efectos térmicos superficiales.



CONCLUSIONES

En este trabajo hemos revisado brevemente los principales resultados de la teoría del magnetismo haciendo especial hincapié en la teoría de las ondas de espín desarrollada a partir del modelo de Heisenberg. Aunque casi todas las teorías estadísticas modernas del ferro y ferrimagnetismo están basadas en dicho modelo, éste no deja de ser una aproximación con validez restringida. El hamiltoniano de Heisenberg ha sido uno de los objetos de estudio fundamentales de la teoría del magnetismo y, a pesar de ello, no ha sido posible elevar al intercambio a la categoría de un principio universal, es decir, hacerlo una --- "fuerza de la naturaleza" como las leyes de Coulomb o de Newton. El hamiltoniano de Heisenberg, aplicado a átomos complicados, sólo es correcto semicuantitativamente y es necesario en ese caso resolver un hamiltoniano mucho más complejo.

De todo esto puede decirse que el magnetismo, uno de los problemas centrales de la física, es todavía un campo abierto a la investigación teórica, especialmente en la rama de los ferrimagnetos, que puede considerarse un campo relativamente reciente cuya importancia no puede pasar desapercibida.

Al desarrollar la teoría del ferrimagnetismo hemos visto cómo del modelo sencillo de dos subredes con la interacción de Heisenberg, surge la relación de dispersión para las ondas de espín y de ésta, la ley de Bloch.

Hemos estudiado también los principales compuestos ferrimagnéticos y sus estructuras cristalinas, las cuales nos dan cualitativamente la clave para comprender su comportamiento magnético. Todos los compuestos ferrimagnéticos son cristalográficamente muy complicados y esto puede considerarse como una desventaja en comparación con los ferromagnetos, cuyas es-

estructuras son más sencillas. Pero a pesar de ello, en casi todos los casos es posible explicar sus propiedades en base a las ideas de Néel.

A continuación revisamos los resultados de la teoría del calor específico de los sólidos, poniendo énfasis en el resultado que la teoría de las ondas de espín predice para el calor específico magnético. Nótese que, para el cálculo teórico de la ley de Bloch y del calor específico magnético de los ferrimagnetos, sólo se ha tomado en cuenta la rama acústica del espectro magnónico. Sería interesante observar experimentalmente qué tanto contribuye la rama óptica al calor específico.

Ya hemos mencionado la cantidad tan reducida de experimentos que se han llevado a cabo sobre el calor específico de ferrimagnetos, a pesar de su importancia teórica y la ventaja de que son aislantes iónicos, evitándose así el término $1/T$ de los ferromagnetos conductores. Del calor específico puede obtenerse información, entre otras cosas, sobre el ordenamiento en el punto crítico, cambios de fase cristalinos, ondas de espín a bajas temperaturas y sobre los parámetros de intercambio, J . Experimentalmente, la importancia de los ferrimagnetos aislantes como materiales para estudios calorimétricos estriba en la ausencia de efectos debidos a electrones de conducción, lo cual es una ventaja respecto a los ferromagnetos.

Respecto a su importancia práctica, se les utiliza actualmente en diversos aparatos, entre los que podemos citar transformadores de radio frecuencia, aislantes de micro-ondas, moduladores, circuladores, desfasadores y amplificadores paramétricos (54,55,56,57,58,59).

Por otro lado, los experimentos analizados aquí, aunque siguen bastante bien la ley de $T^{3/2}$, no son reproducibles y esto puede deberse, como ya hemos dicho, a errores inherentes a los métodos calorimétricos utilizados y a las dificultades en la preparación de las muestras.

En el Centro de Investigación de Materiales se proyecta - llevar a cabo un estudio calorimétrico de ferritas preparadas en sus laboratorios. Este trabajo constituye la investigación preliminar a dicho proyecto, realizada con el objeto de obtener una visión global sobre los resultados, tanto teóricos como experimentales, logrados hasta el momento. Se llegó a la -- conclusión de que el problema reviste interés, puesto que toda vía hay mucho por hacer en el campo de calorimetría de ferri-- magnetos, y que el método AC es el más apropiado para hacerlo.

REFERENCIAS

- (1) S. Shikazumi, Physics of Magnetism. Cap.4.1. John Wiley & Sons. New York (1964).
- (2) P. Weiss, J. Phys. 6,667 (1907).
- (3) W. Heisenberg, Z. Physik. 38,411 (1926).
- (4) P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A112,661 London (1926).
- (5) F. Bloch, Z. Physik 61,206 (1930).
- (6) D.H. Martin, Magnetism in Solids. Cap 7.5. London Iliffe Books (1967).
- (7) P.W. Anderson, Phys. Rev. 79,705 (1950).
- (8) L. Néel, Ann. Physique (12) 3,137 (1948).
- (9) J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 9,85 (1941).
- (10) F. Keffer, Spin Waves. Handbuch der Physik Vol XVIII (1966).
- (11) D.H. Martin, Op.Cit. Cap.7.6.
- (12) L. Néel, Op.Cit.
- (13) S. Shikazumi, Op.Cit. Cap.5.2.
- (14) J. Smit y H.P.J. Wijn, Ferrites. Wiley New York (1959).
- (15) S. Shikazumi, Op.Cit. Cap.5.3.
- (16) W.P. Wolf, Ferrimagnetism. Rep. Progr. Phys. XXIV 212 (1961).
- (17) W.P. Wolf, Op.Cit.
- (18) J. Smit y H.P.J. Wijn, Op.Cit.
- (19) H.S. Yoder y M.L. Keith, Amer. Min. 36,519 (1951).
- (20) S. Geller y M.A. Gillee, Acta Cryst. 10,239 (1957).
- (21) L. Néel, Compt. Rend. 239,8 (1954).
- (22) S. Shikazumi, Op.Cit. Cap.5,3.
- (23) H. Haraldsen, Z. Anorg. Chem. 231,78 (1937).
- (24) F. Bertaut, Acta Cryst. 6,557 (1953).
- (25) M. Yuzuri y T. Hirone, J. Phys. Soc. Japan 12,385 (1957).
- (26) T. Hitone y S. Maeda, J. Phys. Soc. Japan 11,1083 (1956).
- (27) K. Knox y S. Geller, Phys. Rev. 110,771 (1958).
- (28) M.W. Zamansky, Heat and Thermodynamics. Cap.11. McGraw Hill N.Y. (1968).

- (29) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Cap.6. John Wiley & Sons, N.Y. (1971).
- (30) J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press (1971).
- (31) F.J. Dyson, Phys.Rev. 5,102 Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet. (1965).
- (32) F.J. Dyson, Phys.Rev. 5,102 General Theory of Spin-Wave Interactions. (1956).
- (33) I. Inoue y S. Iida, J.Phys.Soc. Japan 13,656 (1958).
- (34) F.K. Lotgering, Philips Res.Rep. 11,190 (1956).
- (35) P.J. Wojtowicz, Phys.Rev. 116,32 (1957).
- (36) R.W. Miller, J.Amer.Chem.Soc. 51,219 (1929).
- (37) M. Fallot, Am.Phys. 6,305 (1936).
- (38) P. Weiss, Ext.Actes VII Congr.intern.froid 1,508 (1937).
- (39) E.W. Pugh y B.E. Argyle, J.Appl.Phys. 33,1170 (1962).
- (40) J.A. Rayne y B.S. Chandrasekhar, Phys.Rev. 122,1714 (1961)
- (41) R.J. Elliot, Rev.Mod.Phys. 25,167 (1953).
- (42) A.C. Gossard, V. Jaccarino y P. Remeicka, Phys.Rev.Letters 7,122 (1961).
- (43) J.S. Kouvel, Phys.Rev. 102,1489 (1956).
- (44) D.T. Edmonds y R.G. Petersen, Phys.Rev.Letters 2,499 (1959).
- (45) J.E. Kunzler, L.R. Walker y J.K. Galt, Phys.Rev. 119,1609 (1960).
- (46) S.R. Pollack y K.A. Atkins, Phys.Rev. 125,1248 (1962).
- (47) S. Shinozaki, Phys.Rev. 122,388 (1961).
- (48) A. Harris y H. Meyer, J.Appl.Phys. 81,495 (1960).
- (49) A. Venero y E. Westrum, J.Chem.Ther. 7,693 (1975).
- (50) A. Harris y H. Meyer, Op.Cit.
- (51) G.H.J. Wentenaar et al, Journal of Physics E:Scientific instruments Vol 10 (1977).
- (52) P.F. Sullivan y G. Seidel, Phys.Rev. 3,173 (1968).
- (53) G.D. Zally, Tesis Doctoral Cap.III'C. University of Illinois (1970).
- (54) A.G. Fox y S.E. Miller, Bell Syst.Tech.J. 34,5 (1955).

- (55) C.L. Hogan, Proc.Inst.Radio Engrs. 44,1345 (1956).
- (56) B. Lax, Proc.Inst.Radio Engrs. 44,1369 (1956).
- (57) C.D. Owens, Proc.Inst.Radio Engrs. 44,1234 (1956).
- (58) R.F. Soohoo, Theory and Application of Ferrites. Prentice Hall (1960).
- (59) M.T. Weiss, Phys.Rev. 107,317 (1957).