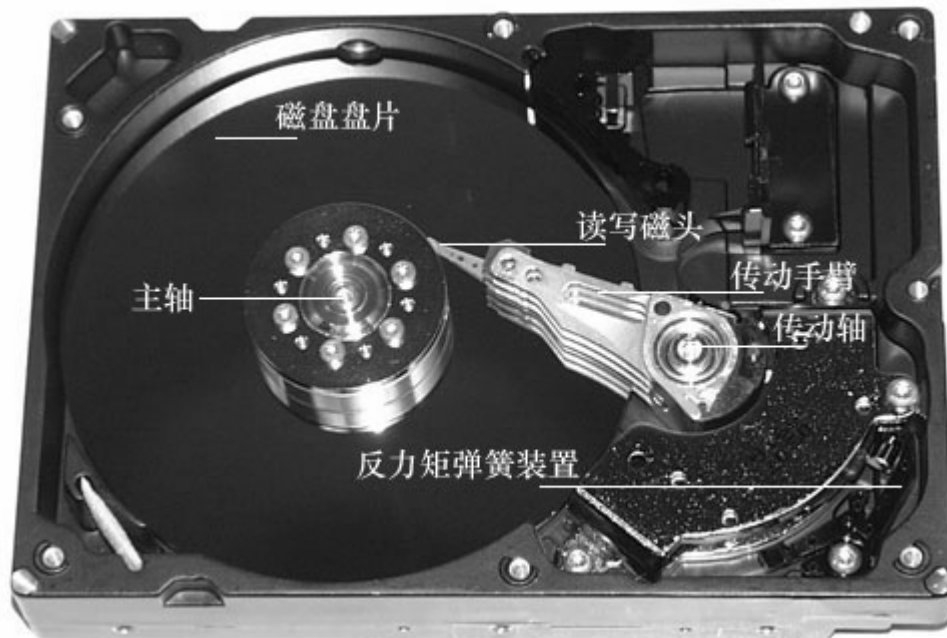


# 上讲回顾：典型能带的一些特征

- 能带结构测量方法
  - \* 角分辨光电子能谱(ARPES)
- 典型能带
  - \* 惰性气体晶体
  - \* 离子晶体
  - \* 共价晶体
  - \* 金属
- 能带理论小结和例题讲解

# 本讲目的：自发磁化的微观机理

- 固体磁性的物理
  - \* 能带理论解释



# 第23讲、固体磁性

## 1. 固体磁性分类

\* 顺磁性、逆磁性、反铁磁性、铁磁性、亚铁磁性

## 2. 固体磁性来源

\* 原子磁矩、传导电子顺磁性、轨道磁矩

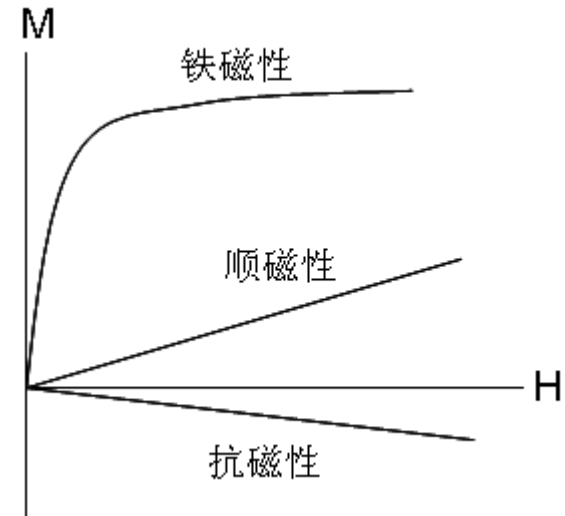
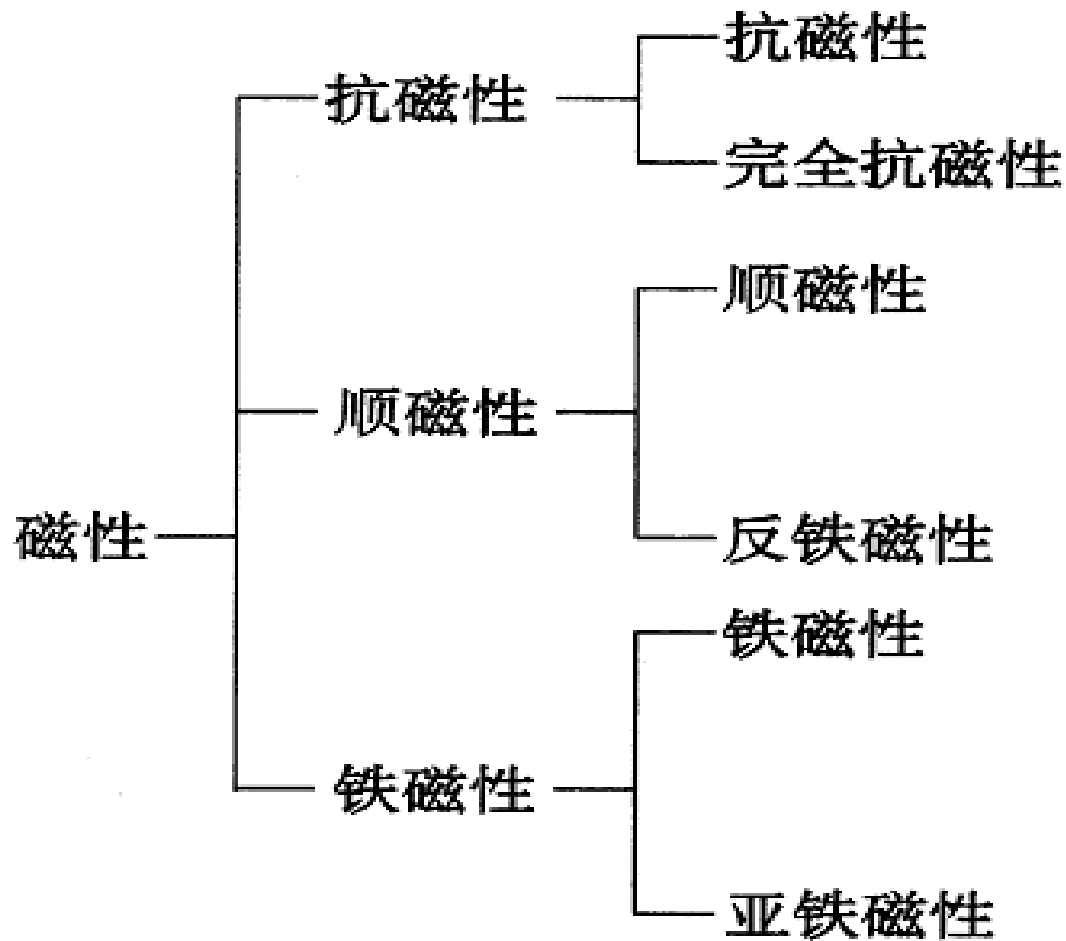
## 3. 固体中离子和电子的磁性

## 4. 分子场理论

## 5. 交换作用模型

## 6. 能带模型

# 1、固体磁性分类



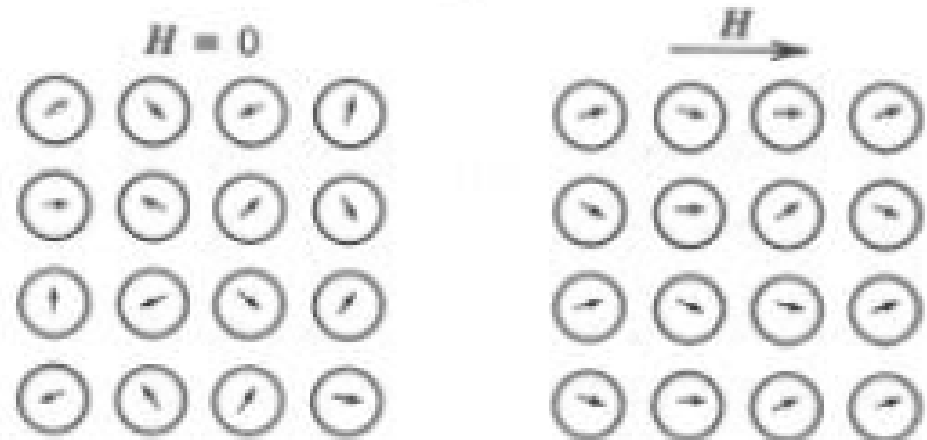
- 按在外磁场下的响应分类
  - \* 本质上，磁性是量子效应，虽然在此之前，已经有关磁性现象规律的经典的描写
  - \* 微观！

# 顺磁性(paramagnetic)

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$\chi = \frac{M}{H}$$

- $\chi \sim 10^{-4} \sim 10^{-7}$
- 没有固有磁性；如果放在外磁场下，会产生与外磁场取向相同的弱磁性
  - \* 原子磁矩间无相互作用。无外磁场时，热运动使原子磁矩无规取向；有外磁场诱导时，原子磁矩取向趋向磁场方向，导致较小的磁化强度 $M$
  - \*  $\chi$  与温度成反比



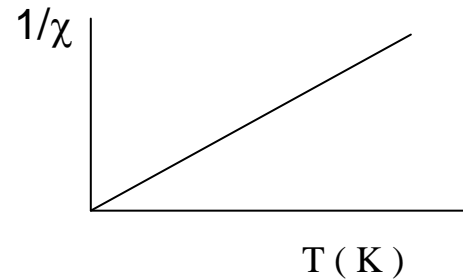
# 与温度关系有两种类型

- 顺磁物质的磁化率随温度的变化 $\chi(T)$ 有两种类型

## 1. 遵从居里定律:

\* C 称为居里常数

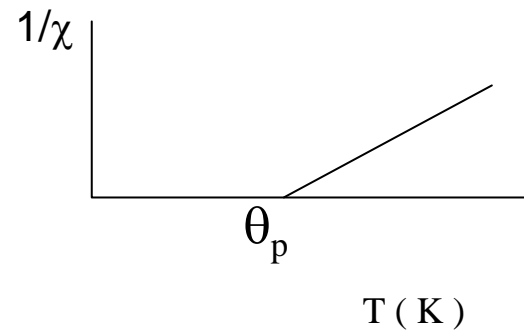
$$\chi = \frac{C}{T}$$



## 2. 遵从居里-外斯定律:

\*  $\theta_p$  称为顺磁居里温度

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$



# 逆(抗)磁性(diamagnetic)

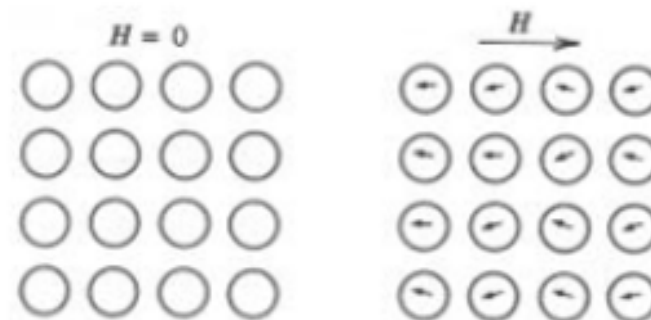
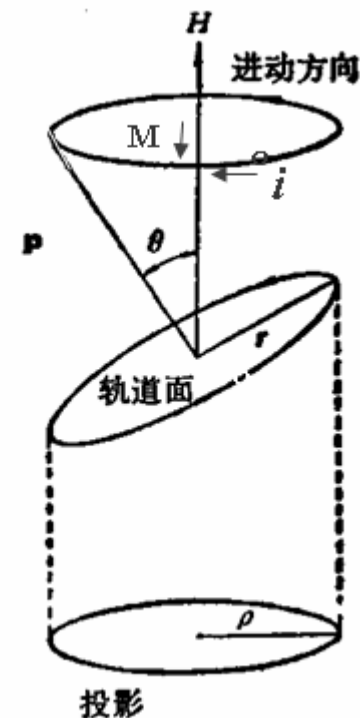
- $\chi < 0, 10^{-4} \sim 10^{-7}$
- 无固有磁矩，加入外磁场后，被外磁场诱导
  - \* 半经典解释：外磁场穿过电子轨道时，引起的电磁感应使轨道电子加速；根据楞次定律，由轨道电子的这种加速运动所引起的磁通，总是与外磁场变化相反，效果为屏蔽外磁场，故磁化率是负的。常被比它大一两个量级的顺磁性所掩盖
  - \* 与温度无关
  - \* 量子：Landau能级

<http://10.107.0.68/~jgche/>

固体磁性

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$\chi = \frac{M}{H}$$



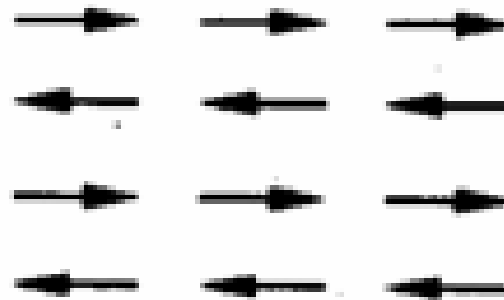
# 反铁磁性(antiferromagnetic)

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$\chi = \frac{M}{H}$$

- $\chi \sim 10^{-4} \sim 10^{-5}$ 
  - \* 过渡金属氧化物合金如MnO, CrO, CoO等
- 属磁有序, 但很弱
  - \* 与温度有关, 温度低于 $T_N$ 时, 相邻原子的磁矩反平行排列, 能量有利, 磁矩互相抵消, 总磁矩为零
  - \* 温度高于 $T_N$ 时呈顺磁性

$$\chi = \frac{C}{T + T_N}$$





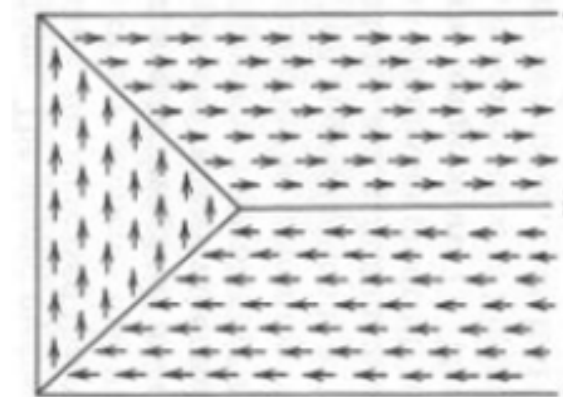
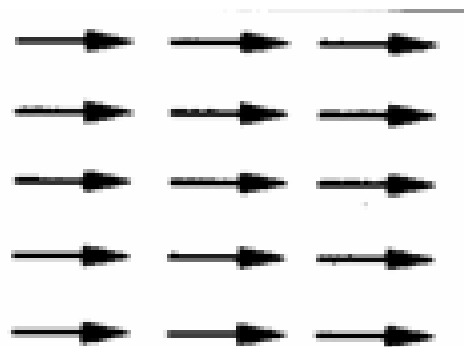
# 铁磁性(ferromagnetic)

$$B = \mu_0(H + M)$$

$$\chi = \frac{M}{H}$$

- $\chi \sim 10^0 \sim 10^5$ 
  - \* 典型的有Fe, Co, Ni等, 易饱和
- 属磁有序, 自发磁化(无外磁场的磁化), 很强
  - \* 与温度有关, 低于 $T_c$ 时原子磁矩平行排列
  - \* 温度高于 $T_c$ 时呈顺磁性
  - \* 原子磁矩相互作用, 平行排列能量更有利

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

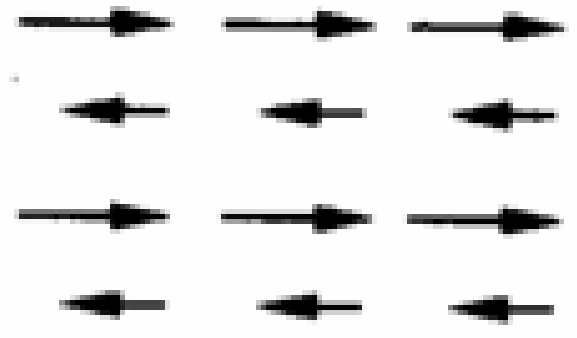


# 亚铁磁性(ferrimagnetic)

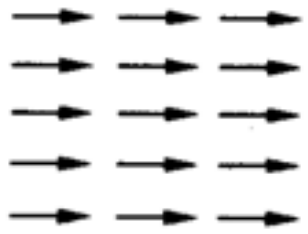

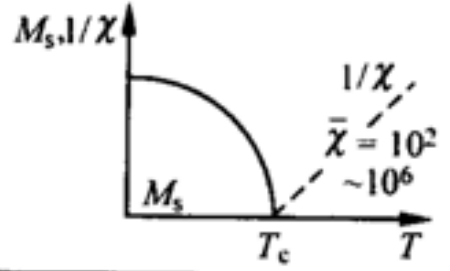
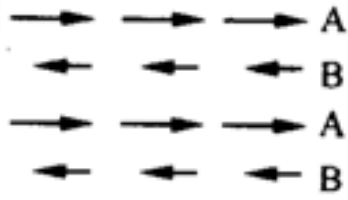
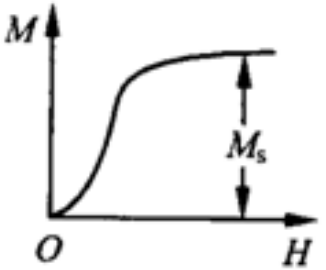
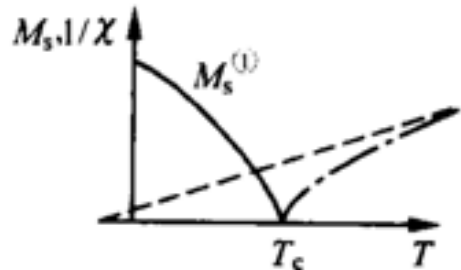
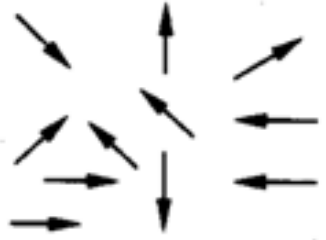
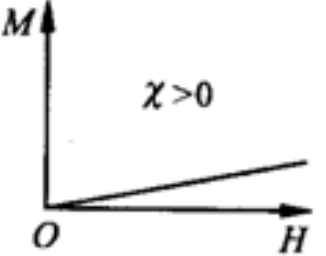
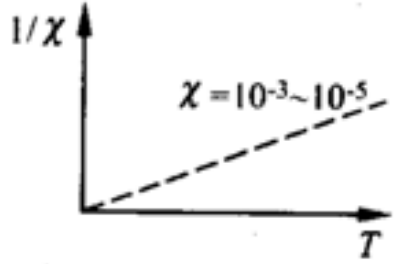
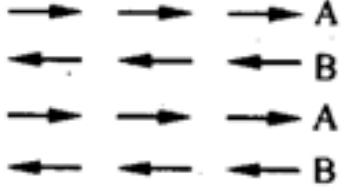
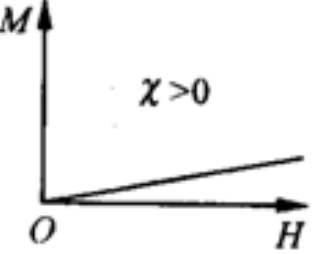
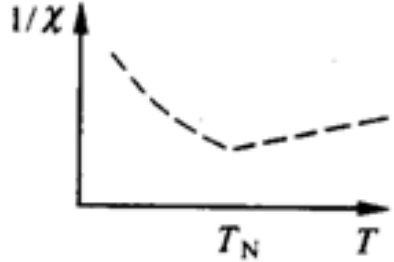
$$B = \mu_0(H + M)$$

$$\chi = \frac{M}{H}$$

- $\chi \sim 10^0 \sim 10^5$ 
  - \* 一般是合金，典型如铁氧体 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，易饱和
- 属磁有序，自发磁化(无外磁场的磁化)，很强
  - \* 与温度有关，低于 $T_C$ 时，原胞中等价原子(俗称子晶格)磁矩反平行排列，但由于不同原子磁矩大小不一，所以总磁矩不为零
  - \* 温度高于 $T_C$ 时呈顺磁性
  - \* 相互作用同铁磁性

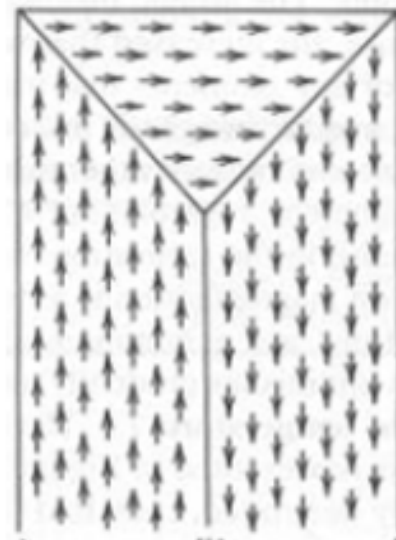


$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

分类	原子磁矩	M-H 特性	$M_s, \frac{1}{\chi}$ 随温度的变化	物质实例	
强磁性	铁磁性				Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy 等元素及其合金、金属间化合物等。 FeSi, NiFe, CoFe, SmCo, NdFeB, CoCr, CoPt 等
	亚铁磁性				• 各种铁氧体系材料 (Fe, Ni, Co 氧化物) • Fe, Co 等与重稀土类金属形成的金属间化合物 (TbFe 等)
弱磁性	顺磁性				O <sub>2</sub> , Pt, Rh, Pd 等 Ia 族 (Li, Na, K 等) IIa 族 (Be, Mg, Ca 等) NaCl, KCl 的 F 中心
	反铁磁性				Cr, Mn, Nd, Sm, Eu 等 3d 过渡元素或稀土元素, 还有 MnO, MnF <sub>2</sub> 等合金、化合物等

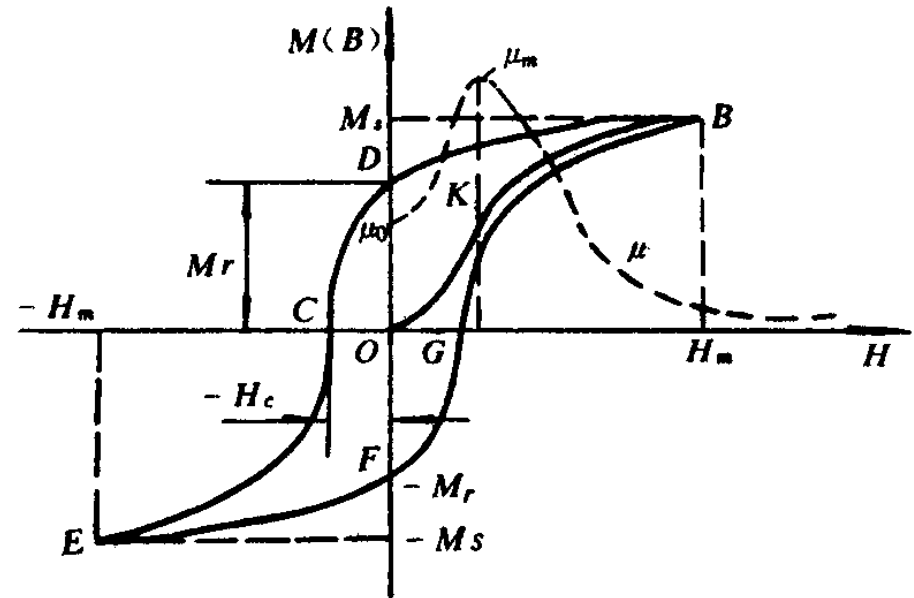
# 磁畴

- 自发磁化出现在大块磁体的微小区域内 → 磁畴
  - \* 未加外磁场时，各磁畴的自发磁化矢量并不在同一方向上，但合成的总磁化强度为零
  - \* 外加磁场后，磁畴重新取向，导致了磁化



# 磁滞回线

- $M_S$ : 饱和磁化强度
- $M_r$ : 剩余磁化强度
- $H_C$ : 矫顽力



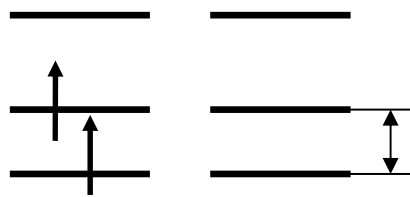
- 磁化饱和后，慢慢减少 $H$ ，则 $M$ 亦减小，此过程为退磁。
- 退磁过程中 $M$ 的变化落后于 $H$ 的变化，称为磁滞现象。

## 2、磁性来源——原子磁矩

- 磁性是量子效应
  - \* 电子的交换作用
- 自由原子的磁矩有三个来源
  1. 电子自旋磁矩
  2. 电子轨道磁矩(即绕核运动)
  3. 外加磁场感应的轨道磁矩的改变
  - \* 另外，还有原子核磁矩，非常小， $1/2000$ ，可忽略
  - \* 1和2是顺磁性的来源
  - \* 3是抗磁性的来源
  - \* 满壳层电子的总轨道角动量和总自旋角动量都为零，所以对原子磁矩没有贡献

# Hund定则和交换作用

- 如果未满壳层电子的总轨道角动量、总自旋角动量和总角动量分别为 $L$ 、 $S$ 和 $J$ ，Hund定则是，基态时
  1. 取Pauli原理允许的 $S$ 最大
  2. 满足1时，取 $L$ 最大
  3. 电子少于满壳层的一半时，取 $J=|L-S|$ ；电子大于等于满壳层的一半时，取 $J=|L+S|$
- 固体时，类似于第1条。比如，第1个电子先填充最低的轨道，第2个电子填充取决于能级差与交换能的大小关系→交换模型



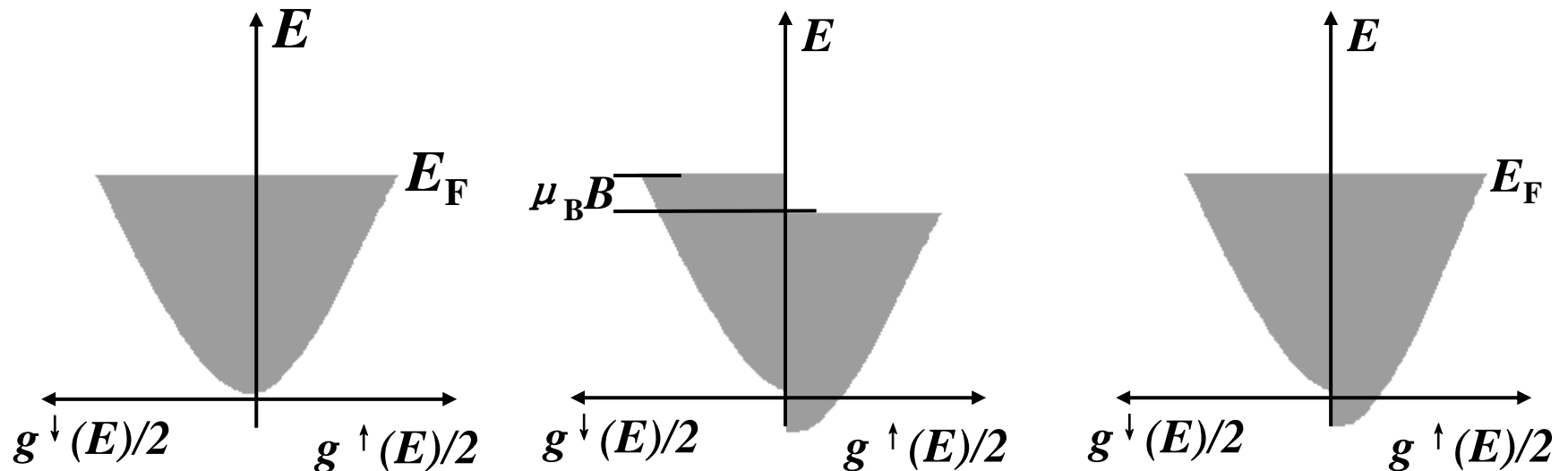
$$E_{\text{ex}} = -2 \sum A_{ij} \mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{i\beta}$$

# 磁性来源——传导电子的顺磁性

- 实验事实：顺磁性金属磁化率不随温度变化，而多数抗磁性金属的抗磁磁化率小于其正离子的抗磁磁化率
  - \* 传导电子具有顺磁性，其值大于传导电子的抗磁磁化率的数值
  - \* 来源于传导电子的自旋磁矩：即在磁场作用下，自旋向上和向下的电子具有不同的能量，热平衡后，不同自旋的电子数量不同，导致自旋极化——顺磁性→Pauli自旋极化顺磁性
    - # 自旋向上和向下分布不同→交换劈裂
- 固体时，磁性机理与传导电子顺磁性的机理相似——能带模型



- 加磁场后，电子自旋顺着磁场方向平移
  - \* 与磁场方向相反的电子自旋能量高，磁矩反转，填到另一自旋方向的能级上，平衡时，两个自旋方向的费米能级一致
- 反转电子数约  $\mu_B B g(E_F)/2$  总磁矩变化  $M = \mu_B^2 g(E_F) B$
- 磁化率  $\chi = \mu_0 M / B = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F)$  与温度无关



### 3、固体中离子和电子的磁性

- 形成固体后，电子处于离子产生的晶体场中
  - \* 电子态会发生变化，使电子轨道发生变化
  - \* 沿晶体场对称性方向，轨道量子化——
    - # 轨道磁矩对总磁矩贡献减少甚至消失——淬灭
    - # 磁各向异性
- 未满壳层的 $d$ 和 $f$ 电子，过渡族的 $d$ 电子和轻镧族的 $f$ 电子介于局域电子和共有电子之间
  - \* 局域电子：局域电子行为接近于孤立原子中的电子
  - \* 共有电子：过渡族中的 $d$ 电子、轻镧族中的 $f$ 电子也有共有化倾向，在费米面附近，与共有化的 $s$ 电子互相交迭——与孤立原子中的有明显差别
  - \* 电子交换作用影响磁性——过渡族和稀土族的磁性

## 4、分子场理论

- 分子场就象外磁场，使微观原子磁矩有序排列
  - \* 在居里温度以下，分子场与原子（或电子）磁矩的相互作用大于热运动，导致自发磁化
  - \* 自发磁化发生在许多微小的区域中，称为磁畴，在不同方向，宏观磁化强度为其矢量和
- 温度也可以引入
  - \* 热运动将搅乱有序排列→居里温度时，自发磁化消失，铁磁性就表现为顺磁性，因为每个原子仍有磁矩，再加上一外磁场，就会有总的磁矩
- 分子场理论是一种有效场理论，物理图象清楚
  - \* 把复杂的微观作用用有效场代替。解释了：自发磁化、居里温度、居里-外斯定律(磁化率与温度成反比)
  - \* 但不能说明：分子场来源，自发磁化的本质

# 分子场本质：交换作用

- 如何考虑或者说验证这类问题？
- 多强的分子场才能使之自发磁化？
  - \*  $10^7$ 奥斯特！
  - \* 实验表明，分子场的磁场强度大约只有 $10^4$ 奥斯特
- 这说明，分子场的性质不是磁场！
  - \* 那是什么？
- **Heisenberg**：交换作用！本质上是静电作用

## 5、交换作用模型

$$E_{\text{ex}} = -2 \sum_{i < j} A_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

- **Heisenberg模型**

- \* 其中 $S_i$ 和 $S_j$ 是电子的自旋磁矩

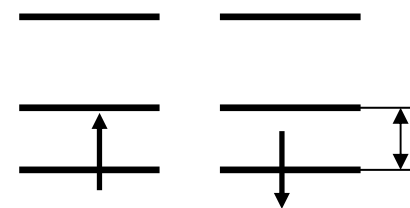
- \*  $A_{ij}$ 是交换积分

- 如果 $A_{ij} < 0$ ，显然，电子反平行排列能量低

- \* 能量的有利与否取决 $A_{ij}$ 的正负，以及 $S$ 是否平行

- $A_{ij} > 0$ 是自发磁化的必要条件

- \* 才有可能自旋平行取向，自发磁化



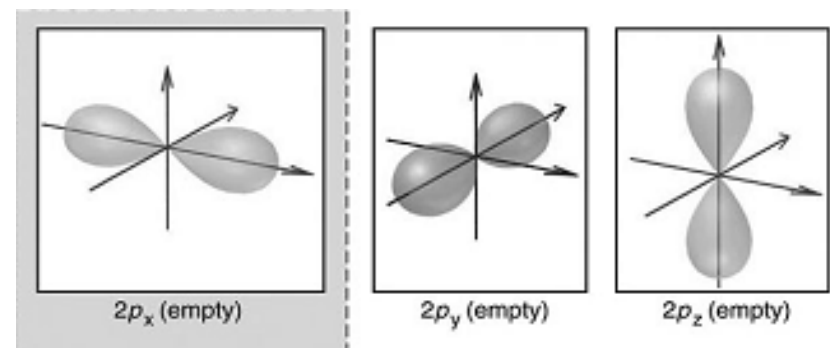
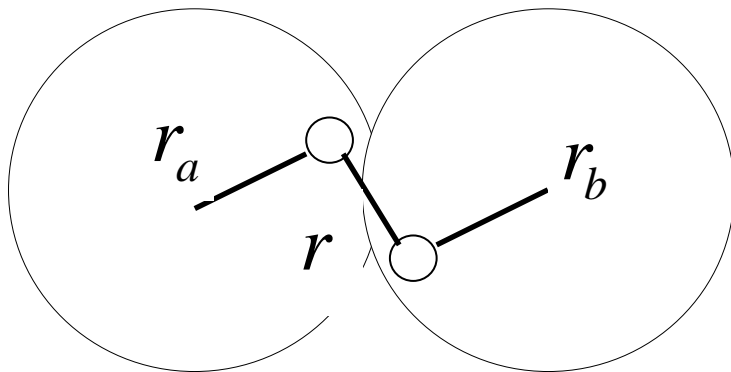
- 分子场实质是电子交换作用
  - \* 对氢分子来说，两核a和b，两电子1和2，交换积分A为

$$A = \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

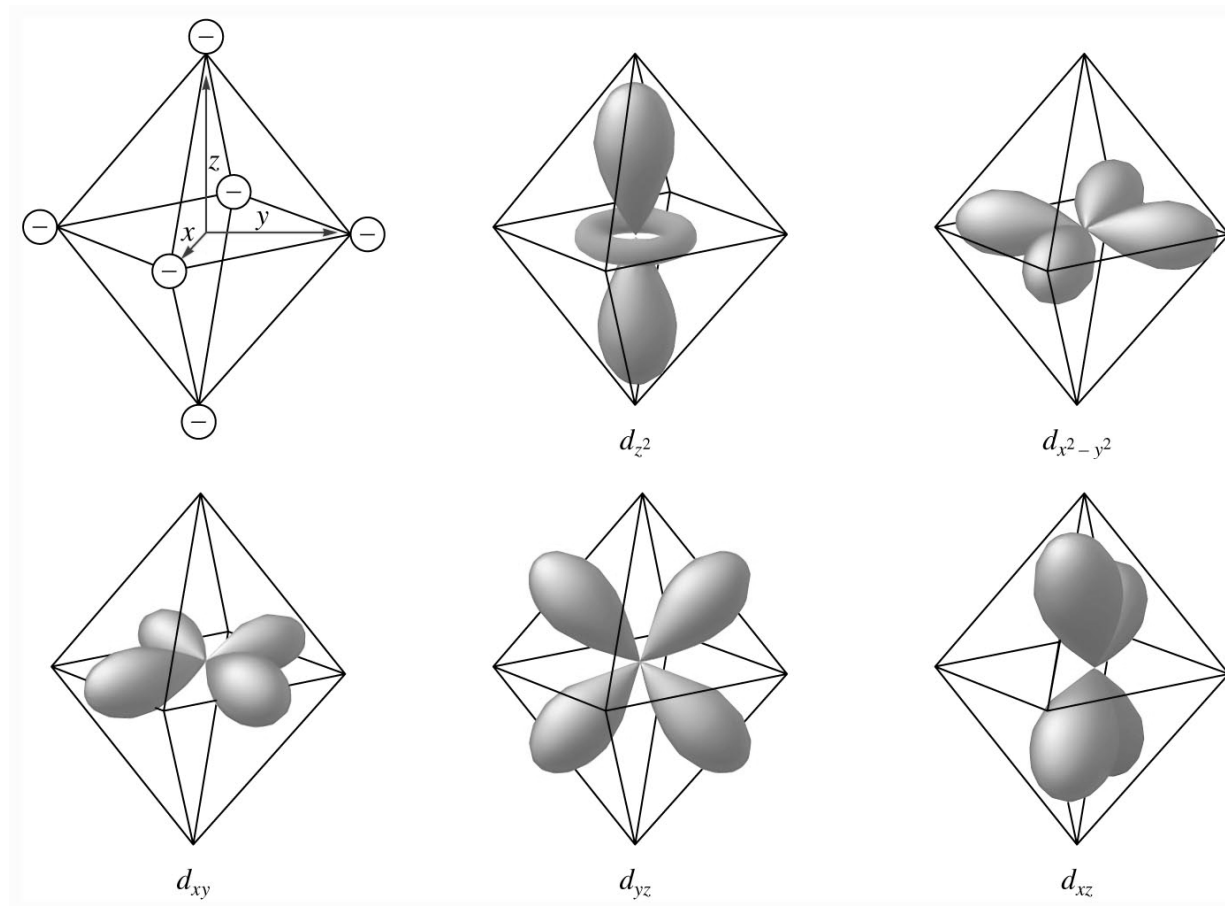
- 可把  $-\varphi_a^*\varphi_b = \rho_{ab}$  看作交换电子云密度，只出现在电子云a和b重叠的地方
  - \* 第一项是两团交换电子云的相互排斥作用能，是正的
  - \* 后两项类似，都是原子核与交换电子云的作用能乘以交迭积分，都是负的
- 对氢分子来说，A这项是负的，所以
  - \* 两个电子反平行排列而取能量最低，表现为抗磁性

**$A > 0$ 的条件** 
$$A = \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

- 只考虑近邻，电子云交迭才大。还与电子轨道的形状（即电子云分布）有关
  - \* 如图s轨道分布，在原子中心位置，电子云较少
- 在两个原子位置的中间区域，电子云的数值较大，因此对A中正的一项贡献较大
  - \* 如果两个原子相隔间距大，大于轨道半径，对A中正的一项贡献大
  - \* 如图只是对s轨道分布，复杂轨道分布另当别论



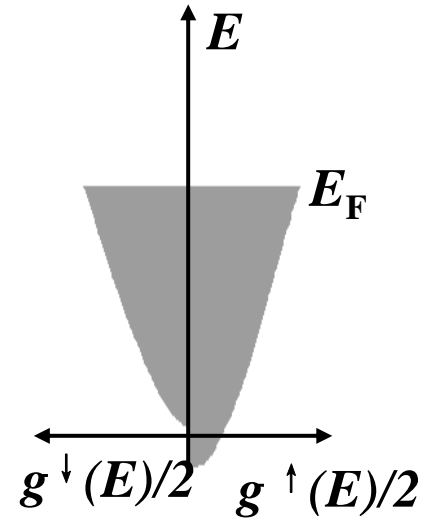
# d轨道角分布



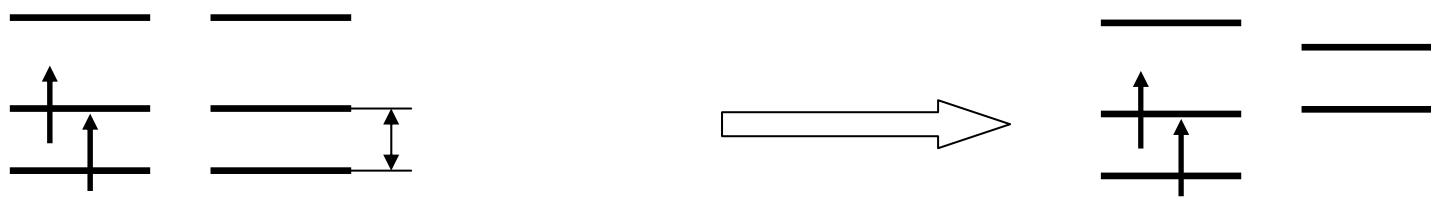


## 6、能带模型

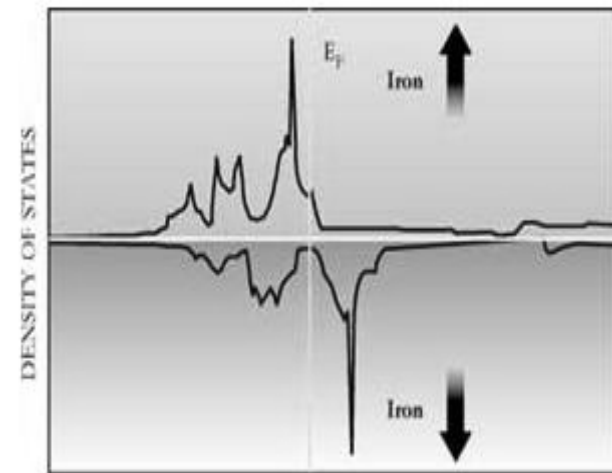
- 能带模型针对共有电子——巡游电子
- 自发磁化就象在外磁场中的传导电子
  - \* 但现在外磁场有分子场（晶体场）代替
  - \* 交换作用或等效的分子场作用都是使自旋向上和向下的电子数目不同，自发磁化，整数磁矩
  - \* 但3d过渡金属，Fe, Ni, Co的磁矩不是整数
- 如果电子不是局域的，而是共有的
  - \* 则均匀分布在能带中，用态密度代替能级
    - # 可以看作电子不是填充能级，而是平均填充能带
    - # 类似与传导电子的顺磁性
  - \* 能带电子相互作用可由分子场近似，并且考虑交换关联作用



- 交换作用导致自发磁化：能级差小于交换能
  - \* 第一个电子填充在自旋向上的能级上；第二个电子填充需比较交换能与自旋向上的第二个能级之间的大小，如果能量有利，就填充在自旋向上的能级上
  - \* 而自旋向下能级未被填充，必向上移动，整数磁矩



- 但在能带时，对应态密度的填充，有交换作用导致的自旋向上、下态密度的不同填充和移动（称为交换劈裂）
  - \* 填充在费米能级以下的自旋向上、下电子数目不同

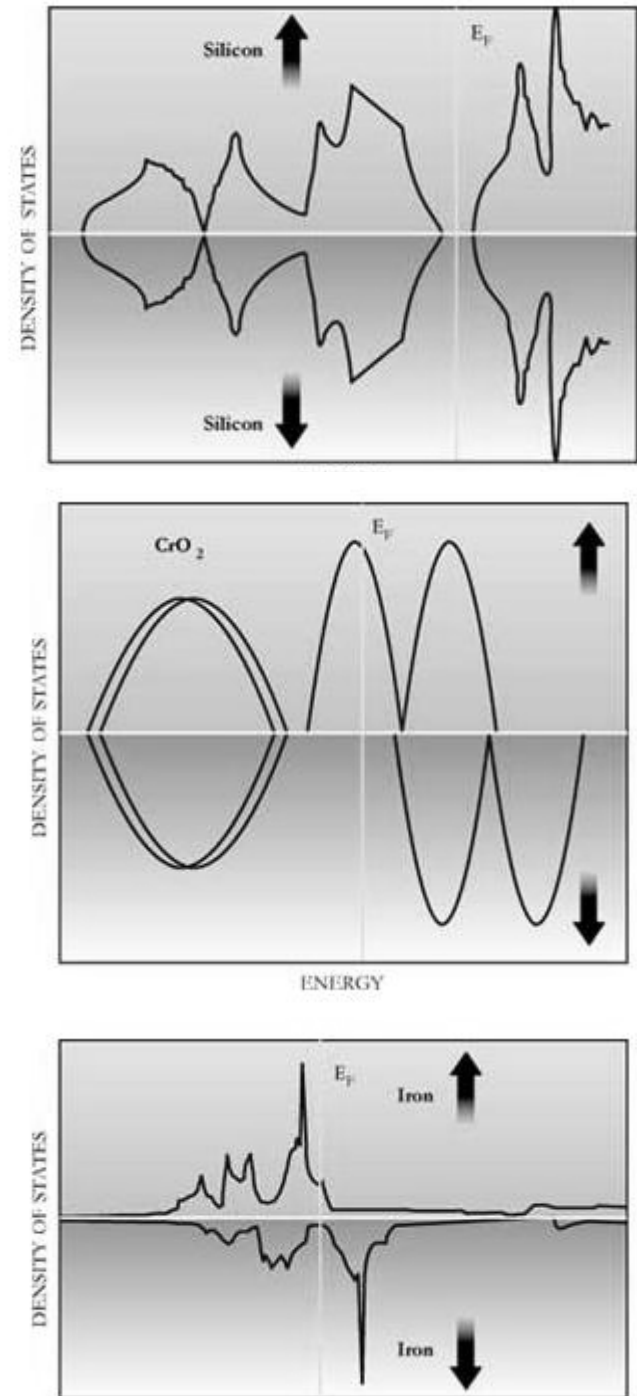


# 交换能量与能级填充

- 无磁性材料
  - \* 两种电子自旋态密度结构相同
- 铁磁性半金属(**halfmetal**)
  - \* 不是所有的能带都有交换效应
  - \* 如果有与没有交换效应的能带之间没有交迭，类似于原子情况，未被占据的自旋向下的能带整体移向费米能级以上，形成禁带
- 铁磁、亚铁磁性
  - \* 能带有重叠，交换劈裂不能截然分开，因此，导致整个自旋向上、向下态密度不同、粗略地说自旋向上下态密度有位移→磁性

<http://10.107.0.68/~jgche/>

固体磁性



# 本讲小结

- 固体磁性分类
  - \* 顺磁性、抗磁性、反铁磁性、铁磁性、亚铁磁性
- 微观解释
  - \* 原子磁矩的Hund定则
  - \* 传导电子顺磁性解释
- 磁性本质——相互作用
  - \* 分子场模型
  - \* 交换作用模型
  - \* 能带模型

# 习题

## 23. (书中习题3.9)

1. 用近自由电子模型，假定每个原子提供一个电子，画出二维简单正方格子的费米圆；
2. 假如经低温相变，原子位置有一个偏离原来位置（正方格子的交叉点）的位移，问此时费米圆如何变化？

