



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS  
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

## Estados de oxidación en dobles perovskitas incluyendo correlación electrónica

TESIS

Presenta:

**JULIO CÉSAR PÉREZ PEDRAZA**

Para obtener el título profesional de

**LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO  
MATEMÁTICAS**

Asesor de tesis:

Dr. Oracio Navarro Chávez

Morelia, Michoacán, Junio de 2016



# Agradecimientos

A mis padres, por ser el pilar fundamental de lo que ahora soy como persona, por su apoyo incondicional durante toda mi vida y por creer en mí en todo momento.

A mis hermanos, Ivonne y Beto, por los momentos y experiencias vividas que recordaré por siempre.

A mis amigos, Alay Plascencia, Ariel León, Saúl Ibarra, Víctor Ríos, Oscar Navarro, Jorge Morfín, Reyes García, Ángel Rosas, Manuel Vega, Eduardo Vite, por mencionar a algunos.

A Escarlet Ramírez, por compartir conmigo todo este tiempo de constantes cambios, por alentarme a seguir adelante en los malos momentos y por brindarme todo su cariño y apoyo.

A mi asesor, Dr. Oracio Navarro, por compartir conmigo sus conocimientos y apoyarme durante la realización de este trabajo.

A todos mis profesores y a todas aquellas personas que me ayudaron de alguna u otra forma en alguna etapa de mi formación.

Al proyecto PAPIIT-IN104616 de la UNAM por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

*A todos gracias! Este trabajo es para ustedes.*

---

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Motivación</b>	<b>ix</b>
<b>1. Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1. Perovskitas . . . . .	1
1.2. El fenómeno de Magnetorresistencia . . . . .	3
1.2.1. Magnetorresistencia Ordinaria y Anisotrópica . . . . .	4
1.2.2. Magnetorresistencia Gigante . . . . .	5
1.2.3. Magnetorresistencia Túnel . . . . .	7
1.2.4. Magnetorresistencia Colosal . . . . .	8
<b>2. Formalismo</b>	<b>11</b>
2.1. Funciones de Green independientes del tiempo . . . . .	11
2.2. Hamiltoniano de amarre fuerte . . . . .	16
2.3. Expansión de perturbaciones renormalizadas . . . . .	20
2.3.1. Red de Bethe . . . . .	26
2.4. Correlación electrónica . . . . .	32
2.4.1. Mecanismos de intercambio . . . . .	34
2.4.2. Modelo de Hubbard . . . . .	40
2.5. Propiedades electrónicas . . . . .	41

---

2.5.1. Energía de Fermi . . . . .	42
2.5.2. Estados de Oxidación . . . . .	43
2.5.3. Polarización de Espín . . . . .	44
<b>3. Propiedades de la doble perovskita <math>Sr_2FeMoO_6</math></b>	<b>45</b>
<b>4. Densidad de estados para el sistema <math>Sr_2FeMoO_6</math></b>	<b>51</b>
<b>5. Correlación electrónica</b>	<b>57</b>
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>61</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>69</b>
<b>Apéndice A. Aproximación de Campo Medio. Derivación de las fórmulas 5.4 y 5.6</b>	<b>71</b>

# Resumen

La doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  se ha convertido en uno de los compuestos más estudiados en los últimos años. Es un compuesto de carácter *medio – metálico* con una alta polarización de espín a temperatura ambiente de alrededor de 60 %, además de que presenta magnetorresistencia colosal incluso para valores de campo magnético pequeños ( $B < 1T$ ) y un valor de temperatura de Curie relativamente alto de aproximadamente 415K. Debido a estas magníficas propiedades, se le considera un compuesto muy prometedor para posibles aplicaciones en el área de la *espintrónica*. En este trabajo se propone un modelo electrónico que considera, además de la energía cinética de los electrones itinerantes, la correlación electrónica entre dichos electrones y los iones localizados de la red. Para su tratamiento utilizamos el formalismo de las funciones de Green independientes del tiempo, la técnica de expansión de perturbaciones renormalizada y la red de Bethe. Como resultados del trabajo, se obtuvieron las densidades de estados para el sistema variando distintos valores de los parámetros de correlación  $U_{eff}^{Fe}$  y  $U_{eff}^{Mo}$ . Además se calcularon los estados de oxidación para el *Fe* y el *Mo*.

**Palabras clave:** doble perovskita, espintrónica, magnetorresistencia, correlación electrónica, estados de oxidación.

---

# Abstract

The double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$  has become one of the most researched compounds in the last years. It is a *half – metallic* character compound with a high spin-polarization at room temperature of about 60 %, additionally, it presents colossal magnetoresistance even for low values of magnetic field ( $B < 1T$ ) and a value of Curie temperature relatively high of approximately  $415K$ . Because of these magnificent properties, it is considered a very promising compound for possible applications in the *spintronic* area. In this work, it is proposed an electronic model that considers, besides the kinetic energy of the itinerant electrons, the electronic correlation between those electrons and the localized ions in the lattice. For its treatment we use the time-independent Green functions formalism, the technique of renormalized perturbation expansion and the Bethe lattice. As results of this work, have been obtained the densities of states for the system varying different values of the correlation parameters  $U_{eff}^{Fe}$  and  $U_{eff}^{Mo}$ . Furthermore, there were calculated the oxidation numbers for the  $Fe$  and the  $Mo$ .





# Motivación

Por décadas, la industria de la tecnología de la información ha progresado de acuerdo a lo predicho por la Ley de Moore, esto es, que el número de transistores dentro de un chip se duplica aproximadamente cada dos años. Aunque dicho progreso aún continúa, muy probablemente se alcanzará un límite en los próximos años debido a retos en la disipación de calor y efectos cuánticos de tamaño, entre otros, es por eso que actualmente se están buscando nuevas alternativas que logren mejorar las propiedades físicas tanto para el almacenamiento como para la transferencia de información.

No fue sino hasta hace apenas unos pocos años que se introdujo el espín de los electrones como parte de la electrónica. De esta consideración surge una alternativa a la limitante tecnológica de la electrónica convencional en la cual solamente se toma en cuenta la carga electrónica, considerando ahora los estados de espín como una representación binaria de acuerdo a su orientación (*up* o *down*), los llamados *bits cuánticos* o *qubits*. Fue de esa manera que surgió una nueva rama dentro de la física del estado sólido denominada *espintrónica* o *electrónica de transporte de espín* [1-4].

El objetivo principal de la espintrónica es construir dispositivos capaces de generar y mantener una corriente de electrones con espín polarizado, generando así una señal de datos que se transporta, e igualmente construir otro sistema sensible a la polarización que permita interpretar las señales que recibe. La espintrónica es hoy en día uno de los campos de la electrónica con más rápido crecimiento que combina la carga y el espín del electrón para obtener dispositivos con nueva y mayor funcionalidad y con un aumento en su rendimiento, dando así paso a una nueva era en la computación denominada *computación cuántica*.

El fenómeno de *magnetorresistencia* (MR), descubierto en 1857 por William Thompson

[5], es uno de los fenómenos más importantes en el cual se basan los dispositivos espintrónicos. Dicho fenómeno consiste en la variación de la resistencia eléctrica de los materiales en la presencia de un campo magnético. Dicha propiedad no fue del todo explotada ya que las variaciones en resistencia eléctrica no eran muy grandes. Más de un siglo después, en 1988, Grünberg [6] y Fert [7] descubrieron la *magnetorresistencia gigante* (GMR) [8], lo cuál fue un gran avance en el fenómeno de la magnetorresistencia, y es considerado como el inicio de la nueva electrónica basada en el espín. Dicho trabajo fue de tal importancia que fue acreedor al Premio Nobel de Física en el 2007. Además este fenómeno sirvió de base en el descubrimiento posterior de otros fenómenos relacionados a la magnetorreistencia, como lo son la *magnetorresistencia colosal* (CMR) [9-13] y la *magnetorresistencia túnel* (TMR) [14-17] que son muy utilizados en la actualidad, por ejemplo en la fabricación de discos duros más eficientes.

A partir del nacimiento de la espintrónica se ha intensificado la investigación en muchos materiales para su aplicación en esta rama. Se ha encontrado que los óxidos ferromagnéticos medio-metálicos, tales como  $CrO_2$ , y  $Fe_3O_4$ , los cuales presentan electrones en el nivel de Fermi solo en un canal de espín, pueden ser utilizados como fuentes de corriente de electrones con espín polarizado [18,19]. También se han investigado óxidos ferromagnéticos con estructura perovskita, tales como las manganitas ( $MnO_n$ ) [20], en los cuales se han observado los fenómenos de GMR y CMR, sin embargo estos materiales presentan una temperatura de Curie  $T_c$  muy baja, lo cual es un problema considerable.

Sistemas más complejos, como lo son sistemas con estructura de doble perovskita, han sido recientemente estudiados, observando algunos fenómenos de GMR, TMR y CMR, además de valores de  $T_c$  cercanos a la temperatura ambiente [20-27]. En particular, el óxido ferromagnético medio-metálico con dicha estructura,  $Sr_2FeMoO_6$  (SFMO), ha sido foco de gran atención en los últimos años debido a que presenta una completa polarización de espín en el nivel de Fermi, una sustancial CMR incluso para campos relativamente bajos ( $B < 1T$ ) a temperatura ambiente y un alto valor en la temperatura de curie  $T_c \sim 400K$  [28], por lo que se ha generado un gran interés debido a sus posibles aplicaciones en el campo de la

espintrónica.

En este trabajo se plantea un modelo para el estudio y análisis de las propiedades electrónicas del sistema SFMO. En particular, se estudia el comportamiento de los estados de oxidación para el hierro y el molibdeno alterándolos mediante la variación de las energías potenciales de sitio en cada ión de  $Fe$  y  $Mo$ . La estructura de esta tesis viene dada de la siguiente manera: En el primer capítulo se exponen los materiales con estructura de perovskita y doble perovskita, además se aborda a profundidad el fenómeno de la magnetorresistencia, exponiendo los mecanismos más importantes mediante los cuales se manifiesta. En el segundo capítulo introducimos y desarrollamos las herramientas matemáticas que utilizaremos para darle el tratamiento adecuado a nuestro sistema, ya que el compuesto SFMO es un sistema mecánico cuántico; tales herramientas, además de algunas consideraciones físicas nos servirán de base para obtener nuestros resultados; posteriormente, ya que nuestro compuesto es un material ferromagnético, exponemos el hamiltoniano de amarre fuerte (TBH), que describe la energía cinética de nuestro sistema; también se muestran algunos mecanismos de intercambio que se han propuesto para comprender el acoplamiento de los espines en el material; además, se expone el modelo de Hubbard que incluye la correlación electrónica en los cálculos, lo cual es fundamental para describir el sistema de mejor manera; finalmente se exponen los procedimientos para la obtención de algunas propiedades del sistema, tales como la energía de Fermi, la polarización de espín y los estados de oxidación. En el tercer capítulo se muestran algunas propiedades de la doble perovskita  $Sr_2FeMoO_6$ , exponiendo a detalle sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, ya que se trata del compuesto ferromagnético que nos interesa estudiar. En el cuarto capítulo se realiza el desarrollo matemático hasta encontrar la expresión para la densidad de estados del sistema SFMO, presentando las consideraciones físicas que se toman en cuenta debido a las propiedades mismas del sistema SFMO. En el quinto capítulo se muestra cómo es que se manifiesta la correlación electrónica en el sistema SFMO, tomando en cuenta también ciertas consideraciones físicas, además de que se utiliza la *aproximación de campo medio*, la cual se detalla en el apéndice A. En el capítulo seis se discuten los resultados obtenidos, realizando un análisis profundo de

las propiedades e implicaciones que surgieron a lo largo de la tesis. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones.

# Capítulo 1

## Introducción general

### 1.1. Perovskitas

Las *perovskitas* (o perovskitas simples), que deben su nombre al mineralogista Lew A. Perowski, en cuyo honor fué nombrado el compuesto  $CaTiO_3$ , consiste en una familia de compuestos con fórmula general  $ABO_3$ , donde  $A$  es generalmente un catión voluminoso y electropositivo, tales como tierras raras (La, Pr, Nd, etc.) o metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), cuya valencia generalmente es +2 o +3, y  $B$  es un catión más pequeño que pertenece a los metales de transición (Mn, Fe, Mo, Re, W, Cr, Co, Ni) los cuales presentan valencia mixta.

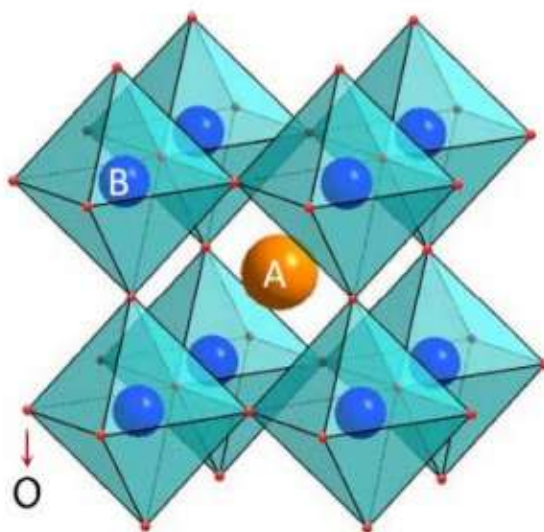


Figura 1.1: Estructura tipo perovskita  $ABO_3$ .

Las famosas *manganitas* son aquellos compuestos con  $B=\text{Mn}$ . Como se muestra en la figura 1.1, el catión  $A$  se encuentra en el centro del cubo formado por ocho octaedros, los cuales contienen átomos de oxígeno en cada vértice rodeando al catión  $B$  localizado en el centro.

La doble perovskita consiste en una estructura derivada de la estructura de perovskita simple, en la cual se sustituye solo uno de los lugares de los cationes, por ejemplo  $A(BB')O_3$ , donde  $B$  y  $B'$  son cationes diferentes. Por lo tanto tenemos que la fórmula general de una perovskita doble está dada por  $A_2BB'O_6$ , donde los sitios  $A$  están ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos y los sitios  $B$  y  $B'$  por metales de transición de valencia mixta. Como se puede apreciar en la figura 1.2, la estructura espacial de las perovskitas dobles es la misma que para las perovskitas simples, pero con los sitios  $B$  y  $B'$  alternándose en las tres direcciones espaciales cúbicas tipo NaCl.

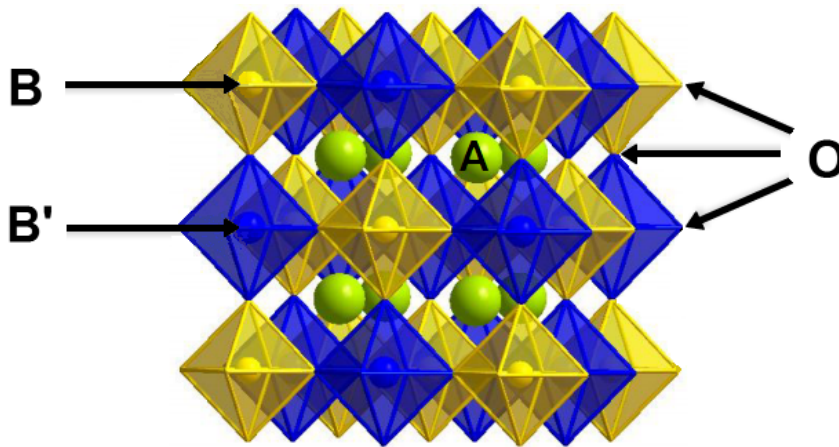


Figura 1.2: Estructura tipo doble perovskita  $A_2BB'O_6$ .

## 1.2. El fenómeno de Magnetorresistencia

Se conoce como *magnetorresistencia* a la variación de la resistencia eléctrica de un cierto material debido a la aplicación de un campo magnético externo sobre él. Se puede definir la magnitud de la magnetorresistencia como:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\% , \quad (1.1)$$

donde  $R(0)$  es la resistencia eléctrica del sistema en ausencia de un campo magnético y  $R(H)$  es la resistencia en presencia de un campo magnético  $H$ .

Existe una gran variedad de sistemas que presentan magnetorresistencia, tales como metales comunes, semiconductores, metales ferromagnéticos u óxidos de metales de transición, entre otros, sin embargo, en cada uno de estos materiales el origen del fenómeno de magnetorresistencia es muy distinto. En el cuadro 1.1 se observan los valores que han sido medidos para la MR de acuerdo al tipo mecanismo que la produce.

Mecanismo	Tipo de materiales en que se presenta	Magnitud de MR (%)
OMR	Metales comunes	1
AMR	Metales ferromagnéticos (Fe, Ni, Co, W, Al, etc.)	20
GMR	Multicapas de materiales magnéticos y no magnéticos intercaladas (Fe/Cr)	100
TMR	Multicapas de materiales magnéticos y aislantes intercaladas	50
CMR	Óxidos ferromagnéticos con estructura de perovskita simple y doble ( $Sr_2FeMoO_6$ )	400

Cuadro 1.1: Diferentes mecanismos que producen MR con sus respectivos valores experimentales.



En las siguientes secciones se describirá el mecanismo mediante el cual cada uno de ellos manifiesta el fenómeno de magnetorresistencia.

### 1.2.1. Magnetorresistencia Ordinaria y Anisotrópica

En metales comunes, los cuales no son necesariamente magnéticos, el fenómeno de MR tiene su origen en la fuerza de Lorentz, la cual, como se observa en la figura 1.3, genera una fuerza sobre los electrones de acuerdo a la dirección y la magnitud del campo magnético externo  $B$ , influyendo esto directamente en la resistencia eléctrica del material. Debido a que dicho fenómeno se presenta en cualquier metal se le conoce como *magnetorresistencia ordinaria* (OMR).

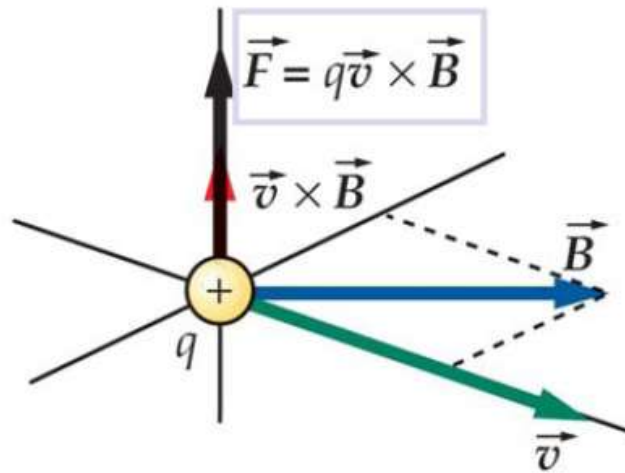


Figura 1.3: Fuerza de Lorentz debido a la aplicación de un campo magnético  $B$ .

Si el metal presenta orden ferromagnético, se observa otra contribución a la magnetorresistencia denominada *magnetorresistencia anisotrópica* (AMR)[29]. El origen de este efecto recae en el acoplamiento espín-órbita, ya que la nube electrónica alrededor de cada núcleo se deforma ligeramente conforme la dirección de la magnetización varía, y esto cambia la cantidad de electrones de conducción dispersados, por lo que se cambia también la resistencia eléctrica dentro del material.

### 1.2.2. Magnetorresistencia Gigante

El fenómeno de la magnetorresistencia gigante (GMR) fue descubierta en 1988 por el grupo de Albert Fert [6] en un sistema a base de multicapas de  $Fe/Co$  antiferromagnéticamente acopladas. Este fenómeno generó gran interés y ha sido tema de intensos estudios y se ha reportado su manifestación para una gran diversidad de materiales combinados en multicapas. En la actualidad se utiliza este efecto en la fabricación de cabezales para lectores de discos duros [30,31].

En la figura 1.4 se muestra el valor de la magnetorresistencia para varios sistemas de  $Fe/Cr$  con distintos espesores para el  $Cr$ . Se observa que la magnitud de la GMR depende del espesor del espaciador.

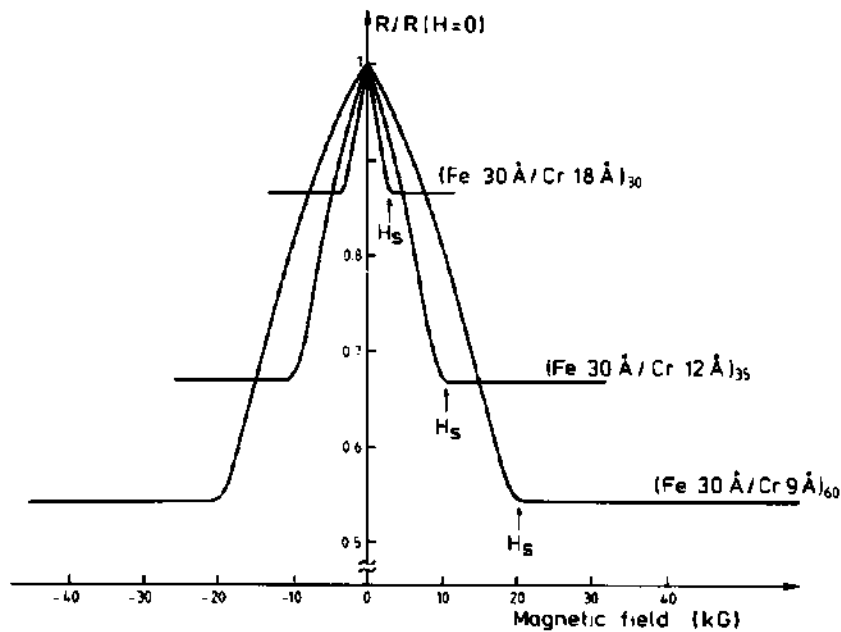


Figura 1.4: Efecto de GMR para distintos valores del espesor del espaciador de  $Cr$ . Mediciones de Fert y colaboradores [6].

El origen del fenómeno de GMR se basa en la *dispersión dependiente de espín* que experimentan los electrones tanto en los materiales ferromagnéticos como en las interfaces. Como se puede observar en la figura 1.5 (parte superior), los electrones cuyo espín se encuentra orientado en dirección paralela al de la magnetización del metal tienen una resistencia menor

que aquellos cuyo espín se orienta en dirección antiparalela. Cuando se tiene un sistema de capas con acoplamiento antiferromagnético la resistencia eléctrica es alta, esto debido a la dispersión que sufren tanto los electrones con espín *up* como con espín *down*, en aquellas interfaces en donde la magnetización del material es opuesta a la orientación del espín. Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético externo al sistema, el sistema tiende a acoplarse ferromagnéticamente y así sólo la mitad de los electrones de conducción experimentan el proceso de dispersión, reduciéndose de este modo la resistencia eléctrica.

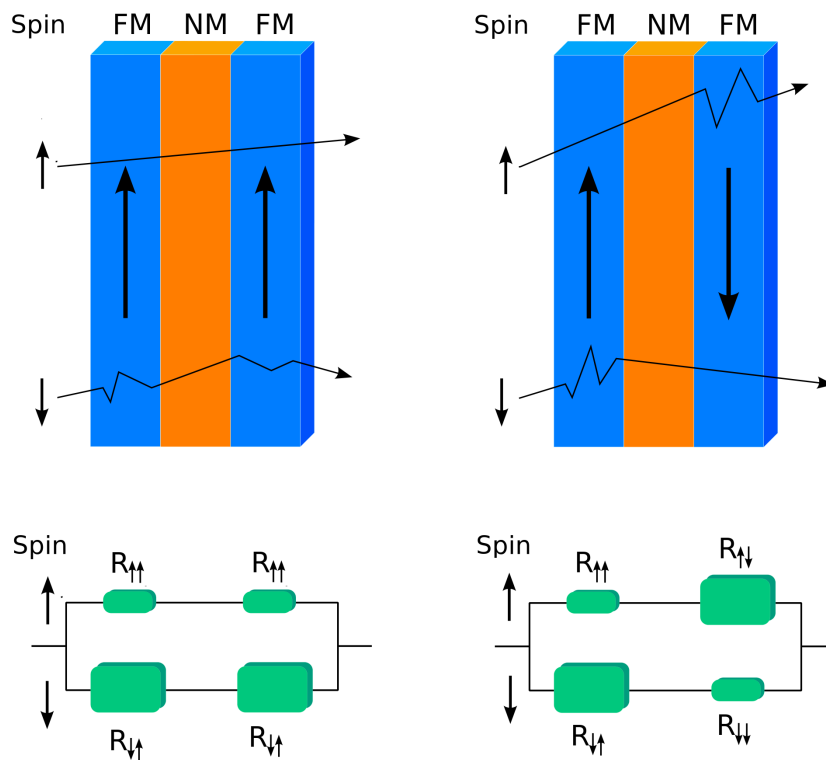


Figura 1.5: Mecanismo de GMR en los materiales (parte superior). Representación del mecanismo de GMR a través de circuitos electrónicos (Parte inferior).

Ambos casos pueden ser representados por circuitos (figura 1.5, parte inferior) con distintos valores de resistividad de acuerdo al acoplamiento entre las multicapas ( $R_{\uparrow\uparrow}$ ,  $R_{\downarrow\uparrow}$ ,  $R_{\uparrow\downarrow}$ ,  $R_{\downarrow\downarrow}$ ). Cuando las magnetizaciones estén paralelas, un canal del circuito tendrá una resistividad menor, por lo que la corriente podrá corto-circuitar por él. Para el caso de magnetizaciones antiparalelas ambos canales tendrán la misma resistividad y en éste caso la resistividad total

del sistema será mayor. De la figura 1.5 es fácil darse cuenta que entre mayor es el número de capas mayor será el valor de la GMR.

### 1.2.3. Magnetorresistencia Túnel

La magnetorresistencia túnel (TMR) se constituye básicamente por los mismos componentes que en el efecto de GMR, con la diferencia de que en lugar de tener capas de metales no magnéticos se tienen capas de materiales aislantes [31]. Por lo tanto, el fenómeno tiene un origen totalmente distinto al de la GMR, basándose en el *efecto túnel* conocido de la mecánica cuántica, en donde el material aislante actúa como una barrera.

En la figura 1.6 se muestran las diferencias entre los arreglos de la GMR (A) y la TMR (B). En ambos casos se utiliza un antiferromagneto para mantener fija la magnetización del ferromagneto que está inmediatamente en contacto con él. En la figura 1.6(B) se tiene el Rutenio ya que éste junto con los dos ferromagnetos que lo rodean, constituyen un ferromagneto sintético con mucho más potencia, además de que este arreglo mejora el rendimiento del dispositivo a altas temperaturas.

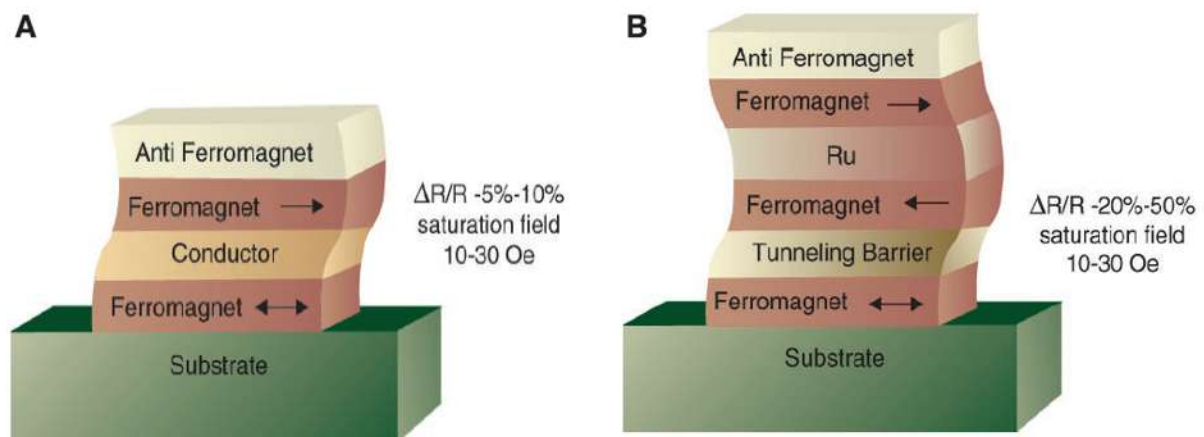


Figura 1.6: Mecanismo mediante el cual funciona la GMR (A) y TMR (B)[31].

### 1.2.4. Magnetorresistencia Colosal

En los últimos años se ha descubierto un tipo de magnetorresistencia cuyas magnitudes alcanzan valores mucho más grandes que los vistos anteriormente ( $\sim 400\%$ ), por lo cual se le ha dado el nombre de *magnetorresistencia colosal* (CMR). Dicho fenómeno se ha observado en óxidos ferromagnéticos con estructura de doble perovskita ( $A_2BB'O_6$ ) tales como  $La_xM_{1-x}MnO_6$  con  $M = Ba, Sr, Ca$  [9,10], además del sistema  $Sr_2FeMoO_6$  [28] que nosotros estudiaremos más adelante.

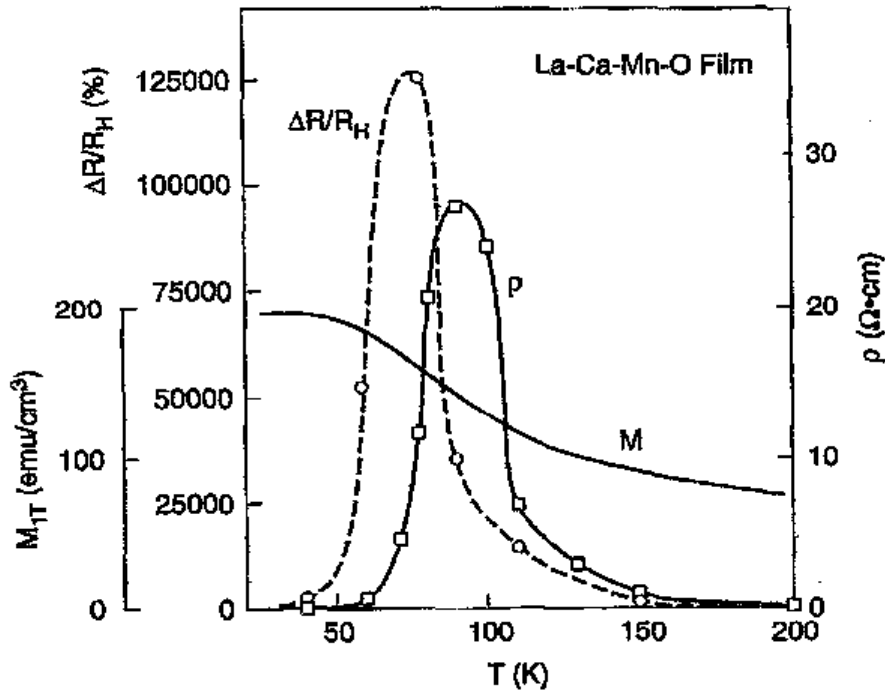


Figura 1.7: Valores de CMR. Valores obtenidos por Jin y colaboradores [10]

Existen varios factores que hay que tomar en cuenta al hablar del origen de la CMR. El primero de ellos es, como en el caso de la GMR, que al aplicar un campo magnético al sistema provoca que éste sufra un alineamiento ferromagnético, por lo que la resistividad decrece. Además, se ha encontrado que las mayores magnitudes de CMR han sido alcanzadas para materiales crecidos epitaxialmente. Esto es de relevancia ya que se ha mostrado que la constante de red para los materiales crecidos de esta manera es menor que la de aquellos materiales en *bulito*, por lo que se piensa que la distancia entre los iones puede ser afectada, y

ésta afectará las interacciones de intercambio indirecto responsables en la conductividad de estos materiales. Esto es, la aplicación de un campo magnético afectará las distancias entre iones, afectando a su vez la frecuencia del acoplamiento del intercambio, y consecuentemente la resistencia eléctrica. Además, en otros estudios se ha comprobado que el valor de la CMR aumenta cuando al sistema se le da un cierto tratamiento a base de calor y presión [32].

Tenemos que los mecanismos de MR son muy distintos para los casos de la GMR y la CMR. En los materiales que presentan CMR, la conducción se presenta por *hopping* (intercambiando un par  $M^{n+} - M^{s+}$  a un par  $M^{(n-1)+} - M^{(s+1)+}$ ), y no debido a conducción metálica como en los materiales que presentan GMR. Además el ordenamiento en la CMR se lleva a cabo por medio del mecanismo de doble intercambio, mientras que el de GMR es producido por interacciones del tipo RKKY (se hablará de ellos en el siguiente capítulo).



# Capítulo 2

## Formalismo

En este capítulo introducimos y desarrollamos las herramientas matemáticas que utilizaremos para darle el tratamiento adecuado a nuestro sistema. En particular, en la primera sección se expone la teoría de funciones de Green independientes del tiempo haciendo uso de la notación de Dirac (*bras* y *kets*). En seguida, ya que nuestro compuesto se trata de un material ferromagnético, exponemos el hamiltoniano de amarre fuerte (TBH), que está relacionado con la energía cinética dentro de nuestro sistema. Posteriormente, se discutirá la expansión de perturbaciones renormalizada (RPE), aplicando dicha teoría al caso de la red de Bethe. También, se muestran algunos mecanismos de intercambio que se han propuesto para comprender el acoplamiento de los espines en el material. En seguida, se expone el modelo de Hubbard, el cual incluye la correlación electrónica en los cálculos y es fundamental para describir el sistema de mejor manera. Finalmente se exponen los procedimientos para la obtención de algunas propiedades del sistema, tales como la energía de Fermi, la polarización de espín y los estados de oxidación de los elementos involucrados.

### 2.1. Funciones de Green independientes del tiempo

Las funciones de Green [33] pueden ser definidas como soluciones de ecuaciones diferenciales inhomogéneas del tipo:

$$[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.1)$$



Sujetas a ciertas condiciones de frontera (BCs) para  $\vec{r}$  o  $\vec{r}'$  sobre la superficie  $S$  de un dominio  $\Omega$  de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ . Asumimos que  $z$  es un número complejo con  $\lambda \equiv \text{Re}\{z\}$  y  $s \equiv \text{Im}\{z\}$ , y que  $L(\mathbf{r})$  es un operador diferencial hermitiano ( $L = L^\dagger$ ), lineal e independiente del tiempo  $t$ , que posee un conjunto de eigenfunciones  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ ,

$$L(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$  satisface las mismas BCs.

El conjunto  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$  puede considerarse ortonormal:

$$\int_{\Omega} \phi_n^*(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{n,m}. \quad (2.3)$$

La completitud de este conjunto implica:

$$\sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.4)$$

Note que  $n$  comprende índices que pueden tomar valores discretos (parte discreta del espectro de  $L$ ) como continuos (parte continua del espectro de  $L$ ). Similarmente  $\sum_n$  se debe de interpretar como  $\sum'_n + \int dc$ , donde  $\sum'_n$  es la suma sobre eigenfunciones del espectro discreto y  $\int dc$  sobre el espectro continuo.

Usando notación de Dirac (bras y kets), podemos escribir:

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle, \phi_n^*(\mathbf{r}) = \langle \phi_n | \mathbf{r} \rangle \quad (2.5)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')L(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}' \rangle \quad (2.6)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \equiv \langle \mathbf{r} | G(z) | \mathbf{r}' \rangle \quad (2.7)$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.8)$$

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \hat{\mathbb{I}}, \quad (2.9)$$

donde  $|\mathbf{r}\rangle$  es el eigenvector del vector de posición. Usando esto, podemos escribir (2.1)-(2.4):

$$[z - \hat{L}]\hat{G}(z) = \hat{\mathbb{I}} \quad (2.I)$$

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (2.II)$$

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{n,m} \quad (2.III)$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{\mathbb{I}}. \quad (2.IV)$$

De (2.I) observamos que si todos los valores de  $z - L$  son distintos de cero, i.e., si  $z \neq \{\lambda_n\}$ , entonces se puede resolver formalmente (2.I) como:

$$\hat{G}(z) = \frac{\hat{\mathbb{I}}}{z - \hat{L}}, \quad (2.10)$$

multiplicando por (2.IV):

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \hat{L}}. \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) puede escribirse como:

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n}. \quad (2.12)$$

Por lo tanto, la función de Green en la representación  $\mathbf{r}$  es:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_n \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r})}{z - \lambda_n}. \quad (2.13)$$

Como  $L$  es un operador hermitiano, todos sus eigenvalores  $\{\lambda_n\}$  son reales. Entonces, si  $Im\{z\} \neq 0$  entonces  $z$  no es elemento del conjunto  $\{\lambda_n\}$ , lo cual significa que  $G(z)$  es una función analítica en el plano complejo, excepto en esos puntos o porciones del eje real que corresponden a los eigenvalores de  $L$ .

Como se puede observar en (2.12) o (2.13),  $G(z)$  exhibe polos simples en las posiciones de

los eigenvalores discretos de  $L$ ; entonces los polos de  $G(z)$  nos dan los eigenvalores discretos de  $L$ .

Si  $z = \lambda$ , donde  $\lambda$  pertenece al espectro continuo de  $L$ ,  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$  no está bien definida, ya que el integrando tiene un polo. Entonces uno puede intentar definir  $G$  mediante un procedimiento de limitación. En el caso usual, donde los eigenestados asociados con el espectro continuo se están propagando o extendiendo (no decaen cuando  $r \rightarrow \infty$ ), los límites laterales de  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm is)$  cuando  $s \rightarrow 0^+$  existen, pero son distintos uno del otro. Así, este tipo de espectro continuo produce un corte en ramas en  $G(z)$  a lo largo del eje  $z$  real. Para  $\lambda$  perteneciente a tal espectro, definimos dos funciones de Green:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda + is) \quad (2.14)$$

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \equiv \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda - is), \quad (2.15)$$

De las ecuaciones (2.13)-(2.15) tenemos:

$$\begin{aligned} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) &= G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm is) \\ &= \lim_{s \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r})}{(\lambda - \lambda_n) \pm is}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Haciendo uso de la identidad compleja:

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x), \quad (2.17)$$

donde  $P$  simboliza el valor principal, tendremos:

$$\begin{aligned} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) &= \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}) \left[ \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{1}{(\lambda - \lambda_n) \pm is} \right] \\ &= \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}) \left[ P \frac{1}{(\lambda - \lambda_n)} \mp i\pi\delta(\lambda - \lambda_n) \right] \end{aligned}$$

$$= P \sum_n \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r})}{(\lambda - \lambda_n)} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\phi_n^*(\mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

En general, la densidad de estados (DOS), por unidad de volumen en  $\mathbf{r}$  se define como:

$$\rho(\mathbf{r}, \lambda) \equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\phi_n^*(\mathbf{r}')\phi_n(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

por lo tanto el número de estados en  $\lambda$  es:

$$N(\lambda) = \int \rho(\mathbf{r}, \lambda) d\mathbf{r}. \quad (2.20)$$

Finalmente, haciendo uso de las ecuaciones (2.18) y (2.19) tenemos que la DOS está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}, \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda)\}. \quad (2.21)$$

El conocimiento de la función de Green  $G$  nos permite, como se ya se mencionó, obtener inmediatamente la solución de la ecuación inhomogénea general:

$$[z - L(\mathbf{r})] u(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

donde la función desconocida  $u(\mathbf{r})$  satisface en  $S$  las mismas BCs que  $G$ , y  $f(\mathbf{r})$  es una función dada.

Tomando en cuenta la ecuación (2.1) obtenemos que la solución a la ecuación (2.22) es:

$$u(\mathbf{r}) = \begin{cases} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \phi(\mathbf{r}) & \text{si } z \neq \{\lambda_n\}, \\ \int G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \phi(\mathbf{r}) & \text{si } z = \lambda, \end{cases} \quad (2.23)$$

donde en el segundo caso  $\lambda$  pertenece al corte en ramas de  $G$  (i.e., el espectro continuo de  $L$ ), y  $\phi(\mathbf{r})$  es la solución general de la ecuación homogénea correspondiente. Si  $u(\mathbf{r})$  describe físicamente la respuesta del sistema a una fuente  $f(\mathbf{r})$ , entonces  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$  describe

la respuesta del sistema una fuente puntual unitaria localizada en  $\mathbf{r}'$ . La respuesta en  $\mathbf{r}$  de una fuente en  $\mathbf{r}'$  es la misma que la respuesta en  $\mathbf{r}'$  de una fuente en  $\mathbf{r}$ . La ecuación (2.23) refiere que la respuesta a la fuente general  $f(\mathbf{r})$  puede expresarse como la suma de las respuestas a fuentes puntuales distribuidas de acuerdo a  $f(\mathbf{r})$ .

## 2.2. Hamiltoniano de amarre fuerte

En esta sección estudiaremos cómo se da el movimiento de los electrones a través de la red cristalina, tomando en cuenta ciertas interacciones en el material. Todo el análisis se enfoca a encontrar las propiedades electrónicas de dicho material y analizar su comportamiento.

Los átomos que constituyen el material se encuentran localizados en los sitios de la red cristalina, aunque estos átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio debido a fluctuaciones térmicas y de energía (dichas vibraciones son conocidas como fonones). Cada átomo contiene electrones, los cuales pueden estar fuertemente unidos al núcleo, por lo que no colaboran a la conducción, o pueden estar débilmente ligados a este (electrones de valencia), y estos se pueden mover a través de la red de sitios. Dentro de la red existen interacciones electromagnéticas entre los electrones y los iones localizados, además de interacciones de espín, entre otras, que en esta sección no serán tomadas en cuenta.

En el formalismo de la mecánica cuántica, las partículas pueden ser vistas como paquetes de onda. En el caso de los electrones, estos tienen asociados ondas de De Broglie, con longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$  y cuasimomento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda y  $\hbar = h/2\pi$  con  $h$  la constante de Planck. Además se describe el estado de los electrones por medio de la ecuación de Schrödinger [34]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.24)$$

Consideraremos un hamiltoniano periódico debido a que este tipo de hamiltoniano describe muy bien el comportamiento electrónico de los sólidos cristalinos perfectos, además de

que proveen bases para entender el comportamiento de las propiedades de sólidos cristalinos imperfectos (que son más cercanos a la realidad), y nos producen un espectro característico de energías continuo, compuesto por bandas que pueden sobreponerse, además de regiones de energía que no están permitidas (*gaps*).

Para obtener las eigenenergías electrónicas,  $E_n(k)$  y las eigenfunciones  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , en sólidos cristalinos, se puede tratar de expresar las funciones de onda electrónicas desconocidas como combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) [36]. Se puede tomar en cuenta una forma más simple de esta aproximación, considerando sólo un átomo por celda primitiva cristalina y un orbital atómico por átomo; nos referimos a esta sobresimplificada versión de LCAO como el modelo de amarre fuerte (TBM). El modelo de amarre fuerte fue propuesto por Bloch en 1928, y ha sido ampliamente utilizado para comprender y analizar algunas propiedades termodinámicas de gran variedad de materiales. Este hamiltoniano sólo toma en cuenta interacciones entre los electrones y los iones localizados de la red, además de la energía cinética del electrón, por lo que deja de lado interacciones entre iones e interacciones entre electrones. Además, sólo se considerará la aproximación a primeros vecinos (nn). Tomando en cuenta estas consideraciones, el hamiltoniano de amarre fuerte (TBH) tiene la forma [33]:

$$H_{TB} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 + \sum_j V(\mathbf{r}_j). \quad (2.25)$$

Para una red totalmente cristalina en la cual los iones se encuentran fijos en sus posiciones de equilibrio debemos tener un potencial periódico:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.26)$$

donde  $\mathbf{R}$  es el vector de periodicidad de la red dado por:

$$\mathbf{R} = \sum_{a=1}^d l_a \mathbf{b}_a, \quad l_a = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.27)$$

y  $\mathbf{b}_a$  son  $d$  vectores linealmente independientes que forman la base de la red, donde  $d$  es la

dimension de la misma [35].

Debido a que estamos tratando un sistema periódico, es bien conocido que las funciones de onda de Bloch son apropiadas. Dichas funciones tienen la forma general [35]:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

donde no se ha tomado en cuenta el espín de los electrones. La función está caracterizada por el número cuántico de banda  $n = 1, 2, 3, \dots$ , el vector de onda  $\mathbf{k}$  el cual debe encontrarse dentro de la primera zona de Brillouin (FBZ), i.e.  $\mathbf{k} \in \mathbf{FBZ}$ , y además  $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  es una función moduladora. Debido a que los electrones de nuestro interés son los electrones de valencia, se puede prescindir del subíndice  $n$ . Además, utilizando notación de Dirac, podemos asignarle un ket a dicha función de onda:

$$\psi_{\mathbf{k}} \rightarrow |\mathbf{k}\rangle. \quad (2.29)$$

Las funciones de Wannier[35], definidas como la transformada de Fourier de las funciones de onda de Bloch:

$$w_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{FBZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

donde  $\mathbf{R}_j$  es un vector de la red, nos proporcionan funciones de onda centradas sobre los sitios de la red, por lo que nos será más práctico utilizarlas. En notación de Dirac :

$$|\mathbf{R}_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{FBZ}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} |\mathbf{k}\rangle. \quad (2.31)$$

Haciendo uso de la notación de Dirac, además de las funciones de Wannier, obtenemos el hamiltoniano de la ecuación(2.25):

$$H_{TB} = \sum_j |\mathbf{R}_j\rangle \epsilon_j \langle \mathbf{R}_j| + \sum_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle V_{ij} \langle \mathbf{R}_j|, \quad (2.32)$$

donde

$$\epsilon_j = \langle \mathbf{R}_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \mathbf{R}_j \rangle \quad (2.33)$$

y

$$V_{ij} = \langle \mathbf{R}_i | V | \mathbf{R}_j \rangle. \quad (2.34)$$

Además, la periodicidad del hamiltoniano implica que:

$$\epsilon_j = \epsilon_0 \quad \text{para todo } \mathbf{R}_j, \quad (2.35)$$

$$V_{ij} = \begin{cases} V_{i,-j} & \text{para } i \neq j \\ 0 & \text{para } i = j. \end{cases} \quad (2.36)$$

También se puede considerar el caso más general donde la red puede dividirse en dos subredes interpenetradas; en este caso:

$$\epsilon_j = \begin{cases} \epsilon_1 & j \in \{\text{subred 1}\} \\ \epsilon_2 & j \in \{\text{subred 2}\}, \end{cases} \quad (2.37)$$

conjuntamente con la ecuación(2.36).

Utilizando segunda cuantización es posible escribir el hamiltoniano de amarre fuerte, para ello definimos los operadores de creación y de aniquilación de la funciones de Wannier[37]:

$$c_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{\mathbf{k}}^\dagger \quad \text{y} \quad c_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{\mathbf{k}}, \quad (2.38)$$

respectivamente. Aplicándoles la transformada inversa de Fourier, estas ecuaciones pueden



invertirse, obteniendo:

$$c_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} c_j^{\dagger} \quad \text{y} \quad c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} c_j. \quad (2.39)$$

Utilizando estas expresiones, finalmente obtenemos la expresión para el hamiltoniano de amarre fuerte en términos de los operadores de creación y de aniquilación:

$$H_{TB} = \sum_j \epsilon_j n_j + \sum_{\langle ij \rangle, i \neq j} t_{ij} c_j^{\dagger} c_i, \quad (2.40)$$

donde  $n_j = c_j^{\dagger} c_j$  es el operador de número u operador de ocupación del sitio  $\mathbf{R}_j$ , el cual cumple:

$$N = \sum_j n_j, \quad (2.41)$$

donde  $N$  es el operador total de número, es decir, nos da el número total de sitios ocupados.

Además, el término:

$$t_{ij} = \langle \mathbf{R}_i | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V | \mathbf{R}_j \rangle, \quad (2.42)$$

el cual es conocido como *hopping*, es la probabilidad de salto o la integral de transferencia de un sitio  $\mathbf{R}_i$  al sitio  $\mathbf{R}_j$ . El símbolo  $\langle \rangle$ , indica que la suma se extiende únicamente sobre primeros vecinos. Al aplicar el operador  $c_j^{\dagger} c_i$ , el operador  $c_i$  aniquila una partícula en el sitio  $\mathbf{R}_i$  y el operador  $c_j^{\dagger}$  crea una partícula en el sitio  $\mathbf{R}_j$ , por lo que se dice que la partícula saltó (*hop*) del sitio  $\mathbf{R}_i$  al sitio  $\mathbf{R}_j$ . Además dicho elemento cumple que  $t_{ij} = t_{ji}$ , esto debido a que la probabilidad de que una partícula salte del sitio  $\mathbf{R}_i$  al sitio  $\mathbf{R}_j$  es la misma a que una partícula salte del sitio  $\mathbf{R}_j$  al sitio  $\mathbf{R}_i$ .

### 2.3. Expansión de perturbaciones renormalizadas

Es bien conocido que en mecánica muchos de los problemas son muy complicados de resolverse analíticamente, esto debido a la complejidad de los hamiltonianos que se presentan.

Para ello se desarrollan ciertas técnicas de aproximación especializadas y enfocadas en lo que se pretende resolver, y llegar a conocer así, de manera aproximada, algunas propiedades de los sistemas en cuestión. Para nuestro caso utilizamos la expansión de perturbaciones renormalizada (RPE)[33], que se utiliza para encontrar la función de Green asociada a hamiltonianos de los cuales es difícil encontrar sus eigenvalores y eigenfunciones. En general esta técnica toma en cuenta todos los posibles caminos que un electrón puede recorrer dentro de la red cristalina y los suma.

En esta expansión se considera al hamiltoniano como formado por dos operadores:  $\hat{H}_0$  que es la parte no perturbada, y  $\hat{H}_1$  que es la perturbación aplicada al sistema, esto es:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1. \quad (2.43)$$

La función de Green asociada al hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}_0$  está dada por:

$$\hat{G}_0 = (\omega - \hat{H}_0)^{-1}, \quad (2.44)$$

con  $\omega = E + is \in \mathbb{C}$ . Ya que la función de Green asociada a  $\hat{H}$  se determina a partir de

$$\left[ \omega - \hat{H} \right]_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.45)$$

entonces  $\hat{G}$ , como se vio en el capítulo 1, tendrá la forma:

$$G(\omega) = (\omega - \hat{H})^{-1}. \quad (2.46)$$

Podemos expandir esta función de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\hat{G} &= (\omega - \hat{H}_0 - \hat{H}_1)^{-1} \\
&= \left\{ (\omega - \hat{H}_0) \left[ \hat{\mathbb{I}} - (\omega - \hat{H}_0)^{-1} \hat{H}_1 \right] \right\}^{-1} \\
&= \left[ \hat{\mathbb{I}} - (\omega - \hat{H}_0)^{-1} \hat{H}_1 \right]^{-1} (\omega - \hat{H}_0 - \hat{H}_1)^{-1} \\
&= \left[ \hat{\mathbb{I}} - \hat{G}_0 \hat{H}_1 \right]^{-1} \hat{G}_0 \\
&= \left[ \sum_{j=0}^{\infty} (\hat{G}_0 \hat{H}_1)^j \right] \hat{G}_0 \\
&= \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 + \dots,
\end{aligned} \tag{2.47}$$

donde hemos utilizado la ecuación (2.46). Ahora utilizando la ecuación (2.7), podemos reescribir la expansión de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) &= \langle \mathbf{l} | \hat{G} | \mathbf{m} \rangle \\
&= \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \dots \\
&= \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_1} |\mathbf{n}_1\rangle \langle \mathbf{n}_1| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_2} |\mathbf{n}_2\rangle \langle \mathbf{n}_2| \right] \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle \\
&+ \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_1} |\mathbf{n}_1\rangle \langle \mathbf{n}_1| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_2} |\mathbf{n}_2\rangle \langle \mathbf{n}_2| \right] \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_3} |\mathbf{n}_3\rangle \langle \mathbf{n}_3| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_4} |\mathbf{n}_4\rangle \langle \mathbf{n}_4| \right] \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \dots \\
&= G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}) + \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} G_0(\mathbf{l}, \mathbf{n}_1) \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle G_0(\mathbf{n}_2, \mathbf{m}) \\
&+ \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4} G_0(\mathbf{l}, \mathbf{n}_1) \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle G_0(\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3) \langle \mathbf{n}_3 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_4 \rangle G_0(\mathbf{n}_4, \mathbf{m}) + \dots,
\end{aligned} \tag{2.48}$$

donde empleamos el eigenket de sitio  $|\mathbf{R}\rangle$  asociado a las funciones de Wannier.

Al considerar el TBH:

$$\hat{H} = \sum_j |\mathbf{R}_j\rangle \epsilon_j \langle \mathbf{R}_j| + \sum_{\langle ij \rangle} |\mathbf{R}_i\rangle V_{ij} \langle \mathbf{R}_j|, \tag{2.49}$$

donde

$$\hat{H}_0 = \sum_j |\mathbf{R}_j\rangle \epsilon_j \langle \mathbf{R}_j|, \quad (2.50)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{\langle ij \rangle} |\mathbf{R}_i\rangle V_{ij} \langle \mathbf{R}_j|. \quad (2.51)$$

Es claro que para  $\hat{H}_0$  tenemos  $G_0(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} G_0(\mathbf{n}_1)$ , donde  $G_0(\mathbf{n})$  es:

$$G_0(\mathbf{n}) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{n}}}. \quad (2.52)$$

Similarmente, para  $\hat{H}_1$  tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle &= \langle \mathbf{n}_1 | \left( \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_j| \right) | \mathbf{n}_2 \rangle \\ &= \langle \mathbf{n}_1 | V | \mathbf{n}_2 \rangle \\ &= \begin{cases} V & \text{si } \mathbf{n}_1 \text{ y } \mathbf{n}_2 \text{ primeros vecinos} \\ 0 & \text{en otro caso .} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.53)$$

Por lo tanto la ecuación (2.48) se puede simplificar como:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) &= \delta_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} G_0(\mathbf{l}) + G_0(\mathbf{l}) V G_0(\mathbf{m}) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{n}_1} G_0(\mathbf{l}) V G_0(\mathbf{n}_1) V G_0(\mathbf{m}) + \dots \end{aligned} \quad (2.54)$$

Una manera de interpretar los diferentes términos de la expansión (2.54) es considerar todos los posibles caminos en la red, comenzando desde el sitio  $\mathbf{l}$  y terminando en el sitio  $\mathbf{m}$ , mediante pasos que conectan un sitio de la red con un sitio de un vecino mas cercano. Existe una correspondencia uno a uno entre los términos de (2.54) y el conjunto de todos los

caminos. Cada término en (2.54) se puede obtener por el camino correspondiente calculando un producto de acuerdo a las siguientes reglas:

- (1) Para cada sitio de la red  $\mathbf{n}$  (incluyendo el inicial  $\mathbf{l}$  y el final  $\mathbf{m}$ ) visitado por el camino, incluir un factor  $G_0(\mathbf{n})$ .
- (2) Para cada paso desde un sitio al sitio de un vecino mas cercano, incluir un factor  $V$ .

Cada factor  $G_0(\mathbf{n})$  proporcionado por (1) nos da la interacción del electrón con los iones localizados de la red, mientras que los factores  $V$  proporcionados por (2) nos indican el salto efectuado por el electrón de un sitio a un vecino mas cercano. Así, por ejemplo, la contribución del camino mostrado en la figura 2.1 está dada por:

$$G_0(\mathbf{l})VG_0(\mathbf{n}_1)VG_0(\mathbf{n}_2)VG_0(\mathbf{n}_1)VG_0(\mathbf{n}_2)VG_0(\mathbf{m}).$$

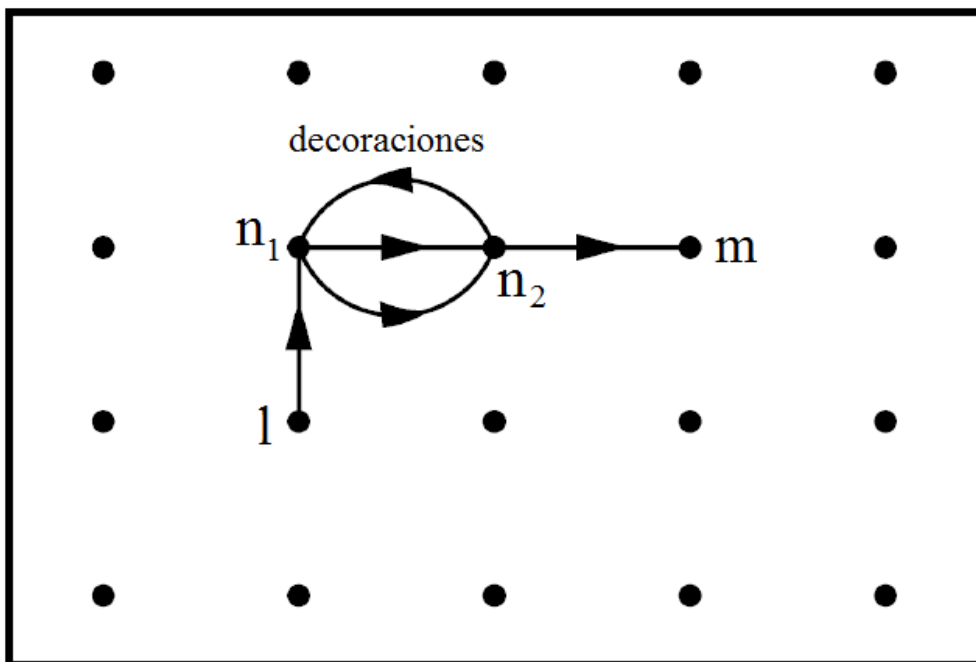


Figura 2.1: Ejemplo del camino que une dos sitios  $l$  y  $m$  de la red cristalina con decoraciones.

Como se puede observar en la figura 2.1, los caminos no siempre son directos. El camino mas general comenzando en  $\mathbf{l}$  y terminando en  $\mathbf{m}$  pueden tener subtrayectorias, denominadas "decoraciones" que comienzan y terminan en el mismo ión. En la figura se observa una

decoración en el sitio  $\mathbf{n}_1$ , dando un factor extra  $VG_0(\mathbf{n}_1)VG_0(\mathbf{n}_2)$ , pero ésta misma decoración puede ser asociada al sitio  $\mathbf{n}_2$ . Debido a esta ambigüedad uno debe ser cuidadoso en no contar la misma decoración mas de una vez. Estas consideraciones nos permiten realizar una suma parcial. Consideremos el subconjunto de todos los caminos en los cuales la única diferencia es la decoración comenzando y terminando en el sitio  $\mathbf{l}$ . La contribución de todos estos caminos es:

$$VG_0(\mathbf{n}_1)VG_0(\mathbf{n}_2)\dots VG_0(\mathbf{m}) \sum_l, \quad (2.55)$$

donde  $\sum_l$  es la suma de todas las posibles decoraciones del sitio  $\mathbf{l}$ , la cual es igual a la función de Green  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$ :

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) = \sum_{tpd} G_0(\mathbf{l})VG_0(\mathbf{n}_1)V\dots VG_0(\mathbf{l}), \quad (2.56)$$

aquí el subíndice *tpd* de la sumatoria se refiere a que se suma sobre todas las posibles decoraciones. Así, uno puede omitir todas las decoraciones del sitio  $\mathbf{l}$  si al mismo tiempo uno reemplaza  $G_0(\mathbf{l})$  por  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$ . Lo mismo sucede para el sitio  $\mathbf{n}_1$ , solo con la diferencia de que las decoraciones del sitio  $\mathbf{n}_1$  que visiten el sitio  $\mathbf{l}$  deben ser omitidas ya que estas ya fueron contabilizadas como decoraciones asociadas al sitio  $\mathbf{l}$ . Por lo tanto, las decoraciones en el sitio  $\mathbf{n}_1$  pueden ser omitidas si reemplazamos  $G_0(\mathbf{n}_1)$  por  $G(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1[\mathbf{l}])$ , donde el símbolo  $[\mathbf{l}]$  denota que los caminos visitando el sitio  $\mathbf{l}$  deben ser excluidos. Similarmente, todas las decoraciones en los demás sitios pueden omitirse reemplazando  $G_0(\mathbf{n}_i)$  por  $G(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_i[\mathbf{l}, \mathbf{n}_1], \dots, \mathbf{n}_{i-1}])$ . Como resultado de estas sumas parciales se puede escribir:

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) = \delta_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}G_0(\mathbf{l}) + \sum_{ttt} G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1[\mathbf{l}])V\dots VG(\mathbf{m}, \mathbf{m}[\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \dots]), \quad (2.57)$$

donde el subíndice *ttt* de la sumatoria indica una suma sobre todas trayectorias directas desde  $\mathbf{l}$  hasta  $\mathbf{m}$ .

En particular, para los elementos diagonales de matriz  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$  tenemos:

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) = \delta_{\mathbf{l}, \mathbf{l}}G_0(\mathbf{l}) + \sum_{ttt} G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1[\mathbf{l}])V \dots VG_0(\mathbf{l}), \quad (2.58)$$

el último factor es  $G_0(\mathbf{l})$  ya que todas las decoraciones del sitio final  $\mathbf{m}$  han sido contadas como decoraciones del sitio inicial  $\mathbf{l}$ .

La ecuación (2.58) puede escribirse como:

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) = G_0(\mathbf{l}) + G(\mathbf{l}, \mathbf{l})\Delta(\mathbf{l})G_0(\mathbf{l}), \quad (2.59)$$

donde  $\Delta(\mathbf{l})$  es llamada la auto-energía, y está dada por:

$$\Delta(\mathbf{l}) = \sum_{ttd} V G(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1[\mathbf{l}]) V \dots V G(\mathbf{n}'_1, \mathbf{n}'_1[\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}'_2]) V. \quad (2.60)$$

Finalmente, la ecuación (2.59) puede resolverse para  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$ , resultando:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{l}; \omega) &= \frac{G_0(\mathbf{l}; \omega)}{1 - G_0(\mathbf{l}; \omega)\Delta(\mathbf{l}; \omega)} \\ &= \frac{1}{\omega - \epsilon_1 - \Delta(\mathbf{l}; \omega)}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

el último paso se sigue de (2.52). La energía  $\epsilon_1$  es la energía de un electrón sobre el sitio  $\mathbf{l}$ . La ecuación (2.61) justifica el nombre “auto-energía” para  $\Delta(\mathbf{l}; \omega)$ .

### 2.3.1. Red de Bethe

Las redes de Bethe, o árboles de Cayley [33,37], son redes que tienen ciclos no cerrados, por lo que son una buena opción para sacarle provecho a la técnica de RPE descrita en la sección anterior. Las redes de Bethe están caracterizadas completamente por el número de vecinos más cercanos o coordinación de la red  $Z$ , o la conectividad  $K = Z - 1$ . Estas redes se construyen de manera recursiva a partir de un sitio central (numerado como sitio 0) de acuerdo con las siguientes restricciones:

- (a) La coordinación  $Z$  de todos los sitios, excepto los más externos (los de la “última generación”) es constante.

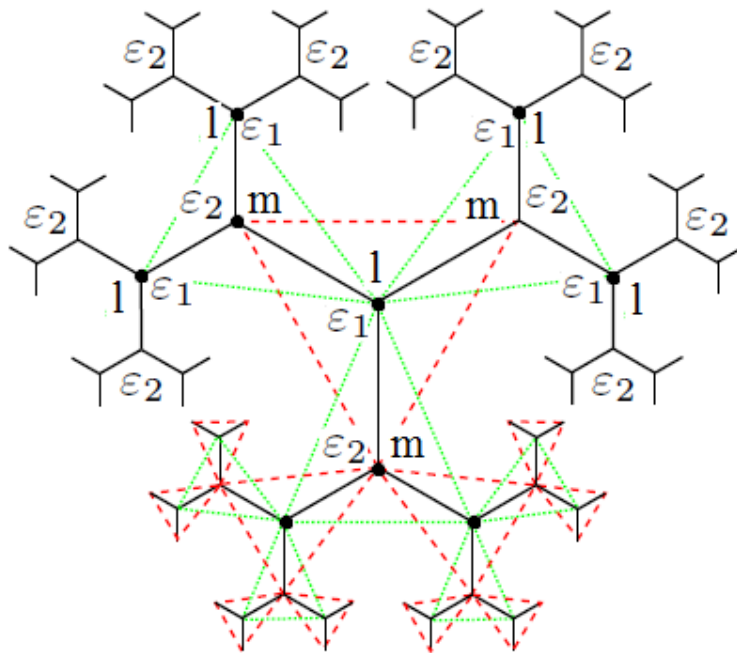


Figura 2.2: Red de Bethe con número de coordinación  $Z = 3$  ( $K = 2$ ) y dos sitios de distinta energía  $l(\epsilon_1)$  y  $m(\epsilon_2)$ . Las líneas punteadas indican los primeros vecinos de cada sitio.

(b) No se permiten caminos cerrados en la red.

La red se construye así conectando  $Z$  sitios al sitio central en la primera generación. En cada generación sucesiva se conectan  $Z - 1$  sitios a cada uno de los sitios de la generación anterior. En la figura 2.2 se muestra un ejemplo para el caso  $Z = 3$ . Notemos que para  $Z = 2$  ( $K = 1$ ), obtenemos la cadena lineal.

Como ya se dijo anteriormente, es posible utilizar la RPE para calcular las funciones de Green para las redes de Bethe. Asignemos el vector  $\mathbf{l}$  al sitio central relativo a la primera especie, con energía de sitio  $\epsilon_1$ , y el vector  $\mathbf{m}$  a los sitios de los primeros vecinos relativos a la segunda especie, con energía de sitio  $\epsilon_2$ . De acuerdo a la ecuación (2.59), todas las trayectorias directas comenzando y terminando en el sitio  $\mathbf{l}$  están dadas por:

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) = G_0(\mathbf{l}) + G(\mathbf{l}, \mathbf{m})\Delta(\mathbf{l})G_0(\mathbf{l}), \quad (2.62)$$



donde  $\Delta(\mathbf{l})$  está dado por la ecuación (2.60):

$$\begin{aligned}
 \Delta(\mathbf{l}) &= \sum_{ttd} VG(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}])V \dots VG(\mathbf{m}', \mathbf{m}' [\mathbf{l}, \mathbf{m}, \dots])V \\
 &= \sum_{i=1}^Z VG(\mathbf{m}^{(i)}, \mathbf{m}^{(i)} [\mathbf{l}])V \\
 &= ZVG(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}])V = (K + 1)V^2G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}]).
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Con el resultado anterior la ecuación (2.61) se escribe como:

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) &= \frac{1}{\omega - \epsilon_1 - \Delta(\mathbf{l}; \omega)} \\
 &= \frac{1}{\omega - \epsilon_1 - (K + 1)V^2G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}])}.
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Similarmente, si se hubiera comenzado a partir de un sitio  $\mathbf{m}$  de la segunda especie se tendría:

$$G(\mathbf{m}, \mathbf{m}) = \frac{1}{\omega - \epsilon_2 - (K + 1)V^2G(\mathbf{l}, \mathbf{l} [\mathbf{m}])}. \tag{2.65}$$

De manera análoga a los casos anteriores, se pueden determinar las funciones de Green:

$$G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}]) = G_0(\mathbf{m}) + G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}])\Delta(\mathbf{m} [\mathbf{l}])G_0(\mathbf{m}), \tag{2.66}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Delta(\mathbf{m} [\mathbf{l}]) &= \sum_{i=1}^{Z-1} VG(\mathbf{l}^{(i)}, \mathbf{l}^{(i)} [\mathbf{m}])V \\
&= (Z - 1)VG(\mathbf{l}, \mathbf{l} [\mathbf{m}])V \\
&= KV^2G(\mathbf{l}, \mathbf{l} [\mathbf{m}]),
\end{aligned} \tag{2.67}$$

el último paso es consistente con la periodicidad del sistema. Además se debe notar que al ser  $\mathbf{l}$  un primer vecino de  $\mathbf{m}$ , las trayectorias sobre su rama están prohibidas y no se deben contabilizar, por lo que la sumatoria va hasta  $Z - 1$ . La ecuación (2.61) para este caso se escribe como:

$$G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}]) = \frac{1}{\omega - \epsilon_2 - KV^2G(\mathbf{l}, \mathbf{l} [\mathbf{m}])}. \tag{2.68}$$

Mediante un desarrollo similar se obtiene:

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l} [\mathbf{m}]) = \frac{1}{\omega - \epsilon_1 - KV^2G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}])}. \tag{2.69}$$

Así, las dos ecuaciones anteriores forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Resolviendo este sistema obtenemos:

$$G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}]) = \frac{\omega_1\omega_2 - \sqrt{\omega_1\omega_2(\omega_1\omega_2 - 4KV^2)}}{2KV^2\omega_2} \tag{2.70}$$

y

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l} [(\mathbf{l} + \mathbf{1})]) = \frac{\omega_1\omega_2 - \sqrt{\omega_1\omega_2(\omega_1\omega_2 - 4KV^2)}}{2KV^2\omega_1}, \tag{2.71}$$

donde

$$\omega_1 = \omega - \epsilon_1 \quad y \quad \omega_2 = \omega - \epsilon_2. \tag{2.72}$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (2.64) y (2.65) respectivamente, obtenemos las funciones de Green:

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{1}, \mathbf{1}) &= \frac{1}{\omega_1 - (K+1)V^2 G(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{1}])} \\
&= \frac{1}{\omega_1 - (K+1)V^2 \left[ \frac{\omega_1 \omega_2 - \sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)}}{2KV^2 \omega_2} \right]} \\
&= \frac{2K\omega_2}{2K\omega_1 \omega_2 - (K+1) \left[ \omega_1 \omega_2 - \sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)} \right]} \\
&= \frac{2K\omega_2}{(K-1)\omega_1 \omega_2 + (K+1)\sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)}} \tag{2.73}
\end{aligned}$$

y

$$G((\mathbf{1} + \mathbf{1}), (\mathbf{1} + \mathbf{1})) = \frac{2K\omega_1}{(K-1)\omega_1 \omega_2 + (K+1)\sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)}}. \tag{2.74}$$

Finalmente llegamos a:

$$G(\mathbf{1}, \mathbf{l}; \omega) = \begin{cases} G_1(\omega) = \frac{2K\omega_2}{D}; & \epsilon = \epsilon_1 \\ G_2(\omega) = \frac{2K\omega_1}{D}; & \epsilon = \epsilon_2 \end{cases}, \tag{2.75}$$

donde

$$D = (K-1)\omega_1 \omega_2 + (K+1)\sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)}. \tag{2.76}$$

La densidad de estados electrónicos dada por la ecuación (2.21) sólo dependerá del valor de  $D$ , ya que la parte imaginaria de  $G$  viene de la raíz cuadrada de dicho término.

Procediendo con el análisis, dado que  $D$  es una función compleja, puede escribirse como  $D = a + ib$ , por lo tanto:

$$G = \frac{\alpha}{a + ib} = \frac{\alpha(a + ib)}{a^2 + b^2}, \quad (2.77)$$

por lo tanto la DOS viene dada en función de  $\frac{\alpha b}{a^2 + b^2}$ . Los límites de las bandas (los ceros de  $b$ ) pueden obtenerse entonces haciendo  $b = 0$ :

$$\begin{aligned} b &= \sqrt{\omega_1 \omega_2 (\omega_1 \omega_2 - 4KV^2)} = 0 \\ \Rightarrow \omega_1 &= \epsilon_1 \quad , \quad \omega_2 = \epsilon_2, \end{aligned} \quad (2.78)$$

y además

$$\begin{aligned} \omega - \epsilon_1 \omega - \epsilon_2 - 4KV^2 &= 0 \\ \Rightarrow \omega^2 - \omega(\epsilon_1 + \epsilon_2) + \epsilon_1 \epsilon_2 - 4KV^2 &= 0 \\ \Rightarrow \omega_{3,4} &= \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} + 4KV^2}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Por lo tanto, el espectro consiste de dos sub-bandas:

1. La inferior que se extiende desde  $\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} - \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} + 4KV^2}$  hasta  $\epsilon_2$ .
2. La superior que se extiende desde  $\epsilon_1$  hasta  $\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} + \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} + 4KV^2}$ .

Si tomamos un compuesto a base de hierro (Fe) y molibdeno (Mo), con respectivas energías de sitio  $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{Fe}} = 0,5eV$  y  $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{Mo}} = -0,5eV$ , con  $V = 1,0eV$  y  $K = 3$ , entonces tendremos para este caso que la banda inferior se extiende desde  $-3,5eV$  hasta  $-0,5eV$ , y la

superior desde  $0,5eV$  hasta  $3,5eV$ . Dichos límites, además del comportamiento de la DOS se pueden observar en la figura (2.3). Nótese que la DOS mostrada en la figura 2.3 es relativa al sitio 1, es decir, al sitio del Fe.

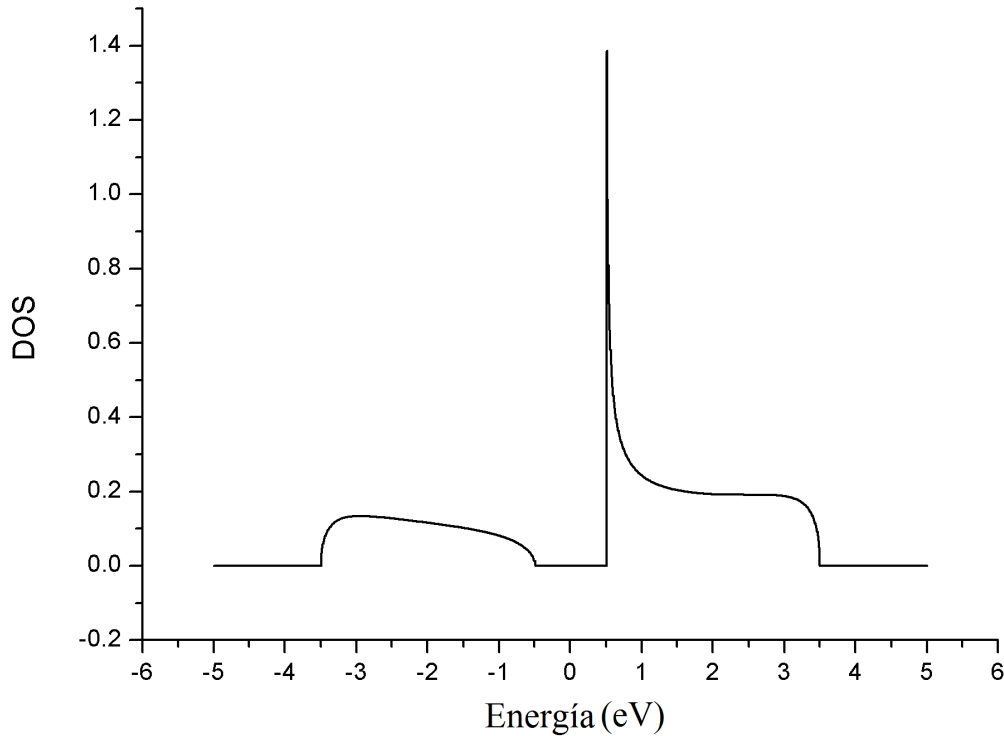


Figura 2.3: Densidad de estados electrónicos para una red de Bethe con  $Z = 4$ , en donde se ha tomado  $\epsilon_0 = (\epsilon_A + \epsilon_B)/2$ ,  $D = 2\sqrt{KV^2}$  y  $B = \epsilon_1 - \epsilon_2$ .

## 2.4. Correlación electrónica

Algunos sólidos, conocidos como *ferromagnetos*, presentan un momento magnético neto, o *magnetización espontánea*, incluso en la ausencia de un campo magnético externo. Si no existieran interacciones magnéticas dentro del material, en la ausencia de un campo magnético los momentos magnéticos individuales estarían térmicamente desordenados y en direcciones aleatorias (figura 2.4(a)), por lo que no existiría un momento neto para el sólido como un todo. Por lo tanto la orientación paralela de los momentos (figura 2.4(b)) debe ser provocada por interacciones entre ellos (lo mismo ocurre para el caso antiferromagnético (figu-

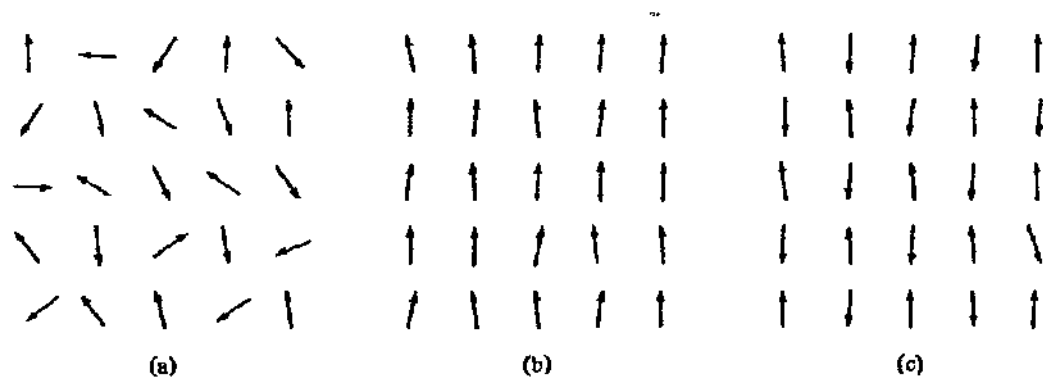


Figura 2.4: Distribución típica de direcciones en la ausencia de un campo magnético para (a) un sólido sin interacciones magnéticas, (b) un sólido ferromagnético y (c) un sólido antiferromagnético.

ra 2.4(c)). A dicha interacción entre los electrones se le conoce como *correlación electrónica* [36, 37].

La correlación electrónica, como lo explicó N. Mott en 1949 [38], ocupa un rol esencial en el comportamiento electrónico de los materiales. En su trabajo, Mott describe cómo es que la correlación electrónica influye en el comportamiento de ciertos materiales (óxidos de metales en transición tales como NiO, CoO, MnO), denominados *aislantes de Mott* en su honor, los cuales de acuerdo a la teoría de bandas del modelo de amarre fuerte, en la cual la correlación no es tomada en cuenta, deberían tener un comportamiento metálico, pero que según los experimentos se trataban de compuestos aislantes con un *gap* bastante ancho.

La correlación electrónica es un tópico muy importante para el desarrollo y los resultados obtenidos en esta tesis, ya que se estudiará en comportamiento de nuestro material en cuestión puramente bajo los efectos de la correlación. A continuación se muestran algunos mecanismos de intercambio dentro de los materiales responsables de la correlación electrónica. Además se presenta el modelo de Hubbard, unos de los modelos electrónicos más importantes y más utilizados en la actualidad para incluir el efecto de la correlación electrónica

### 2.4.1. Mecanismos de intercambio

Debido al alineamiento espontáneo que es producido debido a la correlación electrónica en los materiales, el movimiento de los electrones de conducción dentro de él se ve afectado drásticamente, debido a que dichos electrones interactúan por medio de su espín con los iones localizados. Dichas interacciones de acoplamiento entre los espines de los electrones que se realizan de acuerdo al principio de exclusión de Pauli se explican introduciendo el concepto de *interacción de intercambio*  $J$ .

La interacción de intercambio fue propuesta por primera vez en 1926 por los físicos Werner Heisenberg y Paul Dirac, cada uno de manera independiente. Matemáticamente se puede expresar ésta interacción como:

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}')\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}) = \frac{E_s - E_t}{2}, \quad (2.80)$$

dónde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano y generalmente se trata de la interacción coulombiana,  $E_s$  y  $E_t$  son las energías para un acoplamiento singulete ( $S=0$ ) y triplete ( $S=1$ ) respectivamente [34]. Se define el concepto de *energía de intercambio* como la diferencia entre las energías de alineamiento ferromagnético ( $J_{ij} > 0$ ) y antiferromagnético ( $J_{ij} < 0$ ).

Existen básicamente dos tipos de mecanismos de intercambio de acuerdo a la separación de los iones magnéticos dentro del material: si la separación es suficientemente pequeña para que exista un traslape entre los orbitales externos ( $d$  o  $f$ ), entonces se tiene *intercambio directo* (figura 2.5 (a)). En el caso contrario, cuando la separación es grande y el traslape es muy pequeño o nulo, el sistema puede utilizar otro tipo de mecanismos para llevar a cabo el intercambio, a este tipo de intercambio se le conoce como *intercambio indirecto* (figura 2.5 (b)).

### Intercambio Directo

El intercambio directo tiene lugar en materiales y compuestos, como el case del  $Mn$ , en los cuales la distancia entre los iones magnéticos es relativamente pequeña, de modo que sus

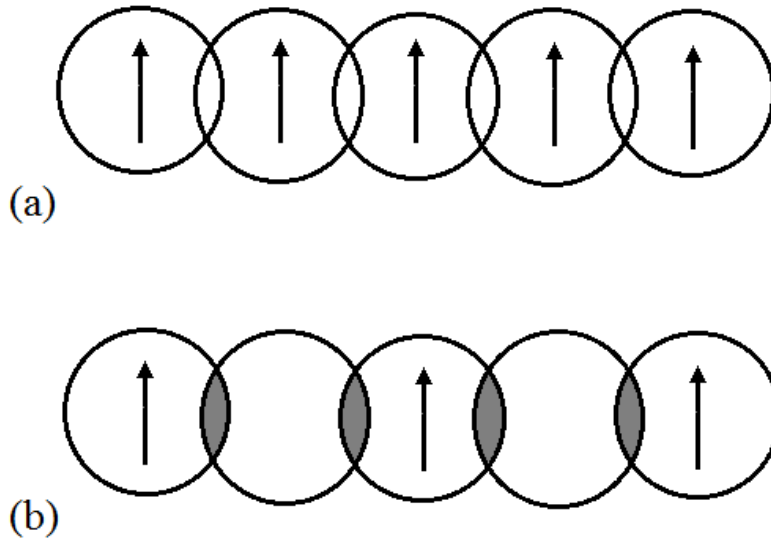


Figura 2.5: Esquema de (a) intercambio directo, en el cual los iones magnéticos interactúan debido al traslape de sus orbitales, (b) intercambio indirecto, en el cual los orbitales de los iones magnéticos no se traslapan entre sí, pero sí lo hacen con otros iones no magnéticos.

orbitales externos  $d$  o  $f$  (para el  $Mn$  es el  $d$ ) se traslapan considerablemente, produciendo una fuerte interacción entre los electrones dentro de estos orbitales, provocando que el acoplamiento de los espines se lleve a cabo con relativa facilidad, además de que los electrones se puedan mover de un ión a otro (*hopping*).

Se han propuesto muchos modelos para tratar de explicar las interacciones de los electrones en este tipo de sistemas. Entre ellos se encuentran el modelo de Ising [39] propuesto en 1925, cuyo hamiltoniano está dado como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + g\mu_B B \sum_i \sigma_i, \quad (2.81)$$

donde  $\sigma_i = \pm S$  y  $B$  es el campo magnético. Este modelo ha sido de gran utilidad para sistemas cuyos espines prefieren alinearse a lo largo de un eje.

Posteriormente, en 1927 Heitler y London [40] propusieron otro modelo para tratar de comprender el enlace en la molécula de Hidrógeno. En su trabajo encontraron que para una fuerte superposición en los orbitales externos, la energía se minimiza cuando los espines se



acoplan antiferromagnéticamente (singlete) a través del principio de exclusión de Pauli. Lo que se encontró es que en compuestos con fuerte superposición de orbitales se presenta el estado antiferromagnético, y conforme la distancia entre los iones aumenta se hace cada vez más favorable el estado ferromagnético, hasta que para distancias muy largas la interacción de intercambio  $J$  es muy débil y deja de ser importante, por lo que el sistema alcanza un estado paramagnético.

Un año después, en 1928 Heisenberg [41] desarrolló un modelo en dónde generalizó el modelo de Heitler y London, además del modelo de Ising, en donde ahora el modelo consideraba el caso de interacciones en un sistema compuesto por una gran cantidad de partículas y para espines isotrópicos. Heisenberg consideró que los electrones estaban fuertemente unidos a cada ión, de modo que solo pudiera haber un intercambio entre primeros vecinos. El hamiltoniano efectivo propuesto por Heisenberg está dado por:

$$\hat{H} = J \sum_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j = J \left( \sum_{i,j} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right), \quad (2.82)$$

donde  $J < 0$  se refiere a un alineamiento ferromagnético y  $J > 0$  antiferromagnético.

## Intercambio Indirecto

Existen materiales en los que los iones magnéticos se encuentran separados una distancia tal que sus orbitales más externos ( $d$  o  $f$ ) no se traslapan considerablemente. Sin embargo, presentan diferentes mecanismos de intercambio más complejos y menos directos, por lo cual a este tipo de intercambio se le denomina *intercambio indirecto*. Entre los materiales que presentan mecanismos de intercambio indirecto se encuentran los metales de transición, tierras raras y óxidos ferromagnéticos (como el  $Sr_2FeMoO_6$  que se estudia en este trabajo). Los principales mecanismos de intercambio indirecto son: el superintercambio, el doble intercambio y la interacción Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). A continuación se presenta una breve explicación del funcionamiento de cada uno.

### Interacción Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)

La interacción RKKY se trata de una interacción indirecta entre iones magnéticos los cuales son mediados por electrones casi libres de iones paramagnéticos (usualmente  $O^{-2}$ ). Este modelo se remonta a los trabajos de M.A. Rudermann y C. Kittel en 1954 [42] y posteriormente a los desarrollos de T. Kasuya en 1955 [43] y de K. Yosida en 1956 [44]. El mecanismo de esta interacción consiste en que los espines de los iones itinerantes  $4f$  se polarizan al interactuar con los espines de los iones localizados. Posteriormente mediante la conducción estos electrones propagan el espín sobre los demás electrones del sistema, polarizándolos y acoplándolos en un alineamiento ferromagnético o antiferromagnético. Esta teoría tuvo un gran éxito debido a que explicó el comportamiento de tierras raras como el  $Gd$ ,  $Tb$ , etc.

### Superintercambio

El mecanismo de *superintercambio* es de gran relevancia para la comprensión de los aislantes magnéticos. Este mecanismo fue propuesto por Kramer en 1934 [45] y posteriormente desarrollado por Anderson en 1950 [46]. El nombre de superintercambio se debe a la relativamente larga distancia sobre la cual opera el intercambio. Esta interacción es encontrada, en particular, en óxidos magnéticos o difluoruros de metales en transición como  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $MnF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CoF_2$ , etc. Los orbitales  $d$  parcialmente llenos, y por lo tanto magnéticos de los iones de  $Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  o  $Co^{+2}$  se encuentran separados entre sí en general por más de  $4\text{\AA}$ , por lo que el traslape de sus orbitales es nulo. El intercambio se lleva a cabo vía iones no magnéticos como el oxígeno o la fluorina, que se localizan entre los iones magnéticos. Dado que los electrones del orbital  $p$  se encuentran acoplados antiferromagnéticamente por el principio de exclusión de Pauli, el acople entre los espines de los iones magnéticos se lleva a cabo de manera indirecta como se muestra en la figura 2.6.

Para el caso en que se tiene un arreglo a  $180^\circ$ , los iones tienen un espín total dependiente del número de electrones en su orbital  $d$  ( $5/2$  para en  $Mn$ ), mientras que el anión ( $O$ ) tiene

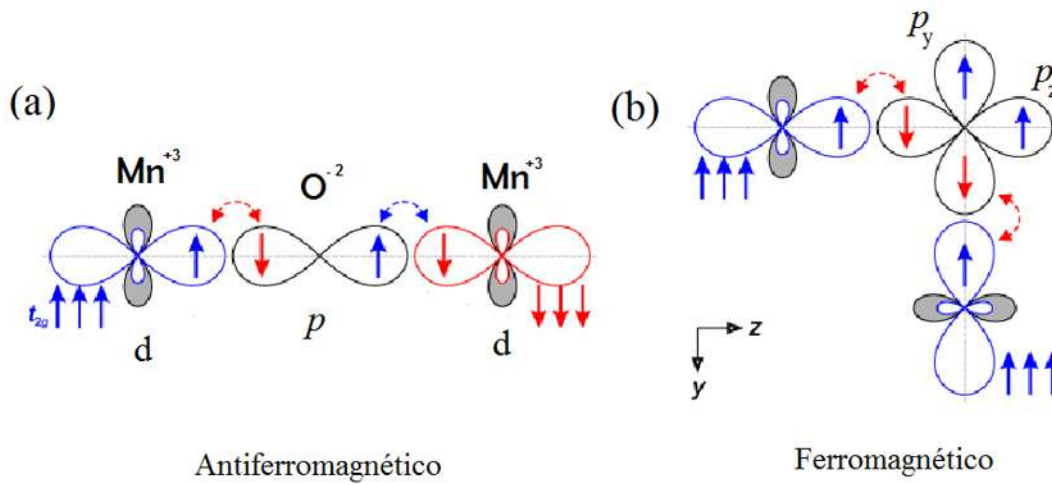


Figura 2.6: Esquema del mecanismo de superintercambio para arreglos dispuestos a (a)  $180^\circ$  y (b)  $90^\circ$ . Además se muestran los alineamientos que sufren los espines de los electrones por medio de este mecanismo.

dos electrones con espines opuestos debido al principio de exclusión de Pauli. En este arreglo a  $180^\circ$  se puede tener una configuración tanto ferromagnética como antiferromagnética, aunque según la primera regla de Goodenough-Kanamori [47-49] para el caso de dos orbitales  $d$  medio llenos, el principio de exclusión de Pauli nos marca un acoplamiento antiferromagnético ( $J > 0$ ), como se observa en la figura 2.6(a).

Se conoce también que la alineación de los espines depende en gran medida de la dirección angular del arreglo. Por ejemplo, para el caso de  $90^\circ$  (figura 2.6(b)) el traslape se lleva a cabo en distintos orbitales de  $p$  ( $p_y$  y  $p_z$ ), lo que genera que el superintercambio sea muy débil y por lo tanto se tiene un alineamiento ferromagnético ( $J < 0$ ), como se observa en la figura 2.6(b).

## Doble Intercambio

Consideremos un sistema compuesto por dos átomos de  $Mn$ , uno trivalente  $Mn^{+3}(3d^4)$  y el otro tetravalente  $Mn^{+4}(3d^3)$ , ambos separados por un anión de oxígeno (orbital  $p$ ) como se muestra en la figura 2.7. Los tres electrones  $3d$  del  $Mn^{+4}$  ocupan los niveles  $t_{2g}$  con espines paralelos, dando origen al momento magnético del *carozo* o *core iónico*. En el caso de  $Mn^{+3}$ ,

el cuarto electrón ocupa el nivel  $e_g$ , con espín paralelo al de los electrones  $t_{2g}$ .

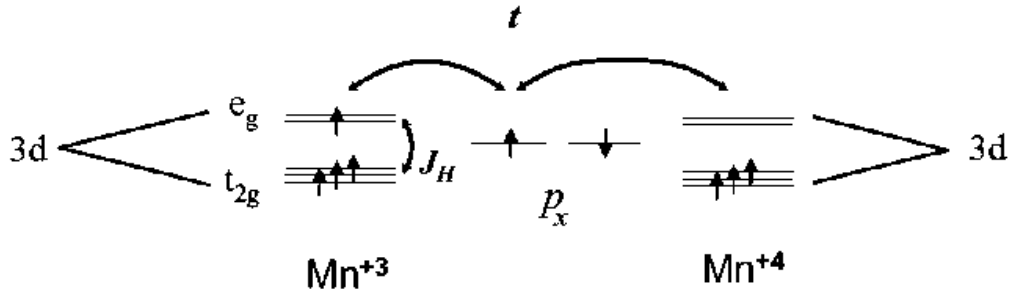


Figura 2.7: Esquema del mecanismo de doble intercambio entre iones de  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$  mediado por  $O^{-2}$ .

El modelo de *doble intercambio* [50] consiste en la conducción de los electrones itinerantes ( $e_g$ ) de los iones de  $Mn$  a través de los cationes  $O$ , esto debido al traslape entre el suborbital  $e_g$  del  $Mn^{+3}$  con el orbital  $p$  del Oxígeno. Dicho mecanismo fue propuesto en 1950 por C. Zener [51] para explicar el ferromagnetismo en las manganitas. Se basa en las siguientes hipótesis:

- El acople entre el espín  $\Sigma_i$  del electrón  $e_g$  con el momento magnético  $S_i$  del carozo iónico, de acuerdo a las reglas de Hund, favorece el alineamiento paralelo. Dicho acople está representado por una energía de intercambio  $J_H$ .
- La repulsión coulombiana entre los electrones es muy grande, por lo que no está permitida la doble ocupación de niveles  $e_g$ .
- Se considera un *hopping* de electrones entre niveles  $e_g$  de iones de  $Mn$  vecinos, representado por una energía  $t$ . La interacción es mediada a través de los oxígenos: cuando un electrón salta desde un  $Mn^{+3}$  al oxígeno, a su vez el electrón del oxígeno con igual espín salta al otro ión ( $Mn^{+4}$ ).

Tomando en cuenta nuestras hipótesis, el hamiltoniano de doble intercambio tiene la forma:

$$\hat{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger \right) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i. \quad (2.83)$$

El primer elemento representa el *hopping* del electrón  $e_g$  entre sitios vecinos, y el segundo el acoplamiento entre el espín del electrón itinerante con el carozo iónico, en donde  $J_H$  es el acoplamiento de Hund [52].

Anderson y Hasegawa [53] resolvieron este hamiltoniano en el caso de dos iones de  $Mn$ . Realizaron un aproximación semiclásica, considerando a los momentos magnéticos  $S_i = 3/2$ . En estas condiciones obtuvieron un hamiltoniano efectivo:

$$\hat{H} = t \left( c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{i,\sigma} c_{j,\sigma}^\dagger \right), \quad (2.84)$$

y un *hopping* efectivo  $t_{ij}$  dado por

$$t_{ij} = t \cos \left( \frac{\theta_{ij}}{2} \right) \quad (2.85)$$

donde  $\theta_{ij}$  es el ángulo entre los momentos magnéticos de los iones  $i$  y  $j$ . De esta aproximación se puede ver que cuando  $\theta_{ij} = 0$ , es decir, cuando existe orden ferromagnético,  $t_{ij}$  es máximo, por lo que la energía del sistema se disminuye permitiendo la conducción de electrones itinerantes.

### 2.4.2. Modelo de Hubbard

El modelo de Hubbard, propuesto en 1963 por J. Hubbard [54-56], es un modelo simple el cual toma en cuenta las interacciones debidas a la energía cinética de bandas del modelo de amarre fuerte (TBH) (ec. 2.40) y la energía de correlación electrónica (generalmente una interacción de tipo coulombiano) por localización. En este modelo se desprecian las interacciones inter-atómicas, ya que éstas son muy pequeñas en comparación con las interacciones intra-atómicas (existe otro modelo conocido como Modelo de Hubbard Extendido que sí toma en cuenta estas interacciones [57]). El hamiltoniano de Hubbard está dado como:

$$\hat{H} = \sum_{j,\sigma} \epsilon_j n_{j,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.86)$$

donde  $n_{j,\sigma} = c_{j,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$  es el operador de ocupación del sitio  $j$ ,  $t_{i,j}$  es la integral de transferencia (*hopping*) entre los sitios  $i$  y  $j$ ,  $c_{i,\sigma}^\dagger$  es el operador que crea un electrón con espín  $\sigma$  en el sitio  $i$  (operador de creación),  $c_{j,\sigma}$  destruye un electrón con espín  $\sigma$  en el sitio  $j$  (operador de aniquilación). Además,  $U$  es la energía de interacción entre dos electrones sobre el mismo sitio (interacción de Coulomb repulsiva  $J > 0$ ). Esta energía de repulsión está dada por:

$$U = \int |\psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_1)|^2 dr_1 dr_2. \quad (2.87)$$

Debido a que el hopping en nuestra aproximación sólo se lleva a cabo entre primeros vecinos,  $t_{ij}$  tendrá un sólo valor constante  $t_{ij} = t$ , por lo tanto el hamiltoniano dependerá de los parámetros:  $\epsilon_0 = \epsilon_j$ ,  $t_{ij} = t$  y  $U$ .

Consideremos los dos casos límites: El caso en que  $t \gg U$  representa el de un sistema con comportamiento metálico, ya que el electrón puede moverse libremente través del material. En el caso opuesto, cuando  $t \ll U$  los electrones se encuentran fuertemente ligados y localizados sobre los iones de la red, por lo que no habrá conducción y por lo tanto el material se comporta como un aislante. En algún punto intermedio de estos dos límites ocurre una transición metal-aislante, dicha transición es conocida como *transición de Mott* [58,59].

En esta tesis se utilizó el modelo de Hubbard para representar las interacciones dentro de nuestro material en cuestión. Además, para la resolución del hamiltoniano se utilizó la *aproximación de campo medio* que se presenta en el apéndice A.

## 2.5. Propiedades electrónicas

En esta sección se muestra la forma en que se calculan algunas de las propiedades electrónicas del sistema: la energía de Fermi, los números de oxidación de los iones del compuesto y la polarización de espín el sistema. Todas ellas se calculan a partir de la densidad de estados electrónicos, y mediante algunas consideraciones físicas. Esta sección es de

gran relevancia ya que el objetivo de este trabajo consistió en el cálculo de los estados de oxidación para los iones del sistema  $Sr_2FeMoO_6$ .

### 2.5.1. Energía de Fermi

La densidad de estados electrónicos (DOS), como su nombre lo indica, proporciona una representación del número de electrones ocupando cada estado de energía permitido en el sistema. Es debido a esto que la DOS es de gran utilidad cuando se desea calcular diferentes propiedades electrónicas y termodinámicas del sistema.

Como se presentó anteriormente en este capítulo, podemos encontrar la DOS por medio de la función de Green del sistema de acuerdo a la ecuación 2.21. Al conocer la DOS, entonces podemos dedicarnos al cálculo de algunas propiedades.

Partamos de considerar a  $\rho d\epsilon$  como el número de estados accesibles en el intervalo de energía  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ , y que a cierta temperatura  $T$  estos serán ocupados por electrones de acuerdo a una distribución de probabilidad  $f(\epsilon, T)$  propia del sistema. Así, tendremos que el número de electrones por unidad de volumen estará dado por:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon, \quad (2.88)$$

donde  $\epsilon_0$  es el estado de mínima energía del sistema (estado base) y  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi.

Para el caso  $T = 0$ , tenemos  $f(\epsilon, 0) = 1$ , entonces tenemos:

$$N = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_F} \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (2.89)$$

lo que se tiene en la última ecuación es una suma del área bajo la curva barriendo sobre la energía  $\epsilon$ .

Como sabemos, la energía de Fermi  $\epsilon_F$  se trata de aquél estado de energía el cuál es el último o el más alto en el que se encuentran electrones [34]. De esta manera, si de antemano se conoce el número total de electrones dentro de un sistema, es posible calcular el valor

de  $\epsilon_F$  realizando una suma de la cantidad de electrones ocupando los estados energéticos barriendo sobre la energía  $\epsilon$  desde el estado base hasta estados de mayor energía como se muestra en la figura 2.8. Una vez que el número de electrones sumados es igual al número total de electrones en nuestro sistema  $N_T$ , entonces ese nivel de la energía corresponderá a la energía de Fermi  $\epsilon_F$ . Nótese que la suma se realiza sobre la DOS total del sistema.

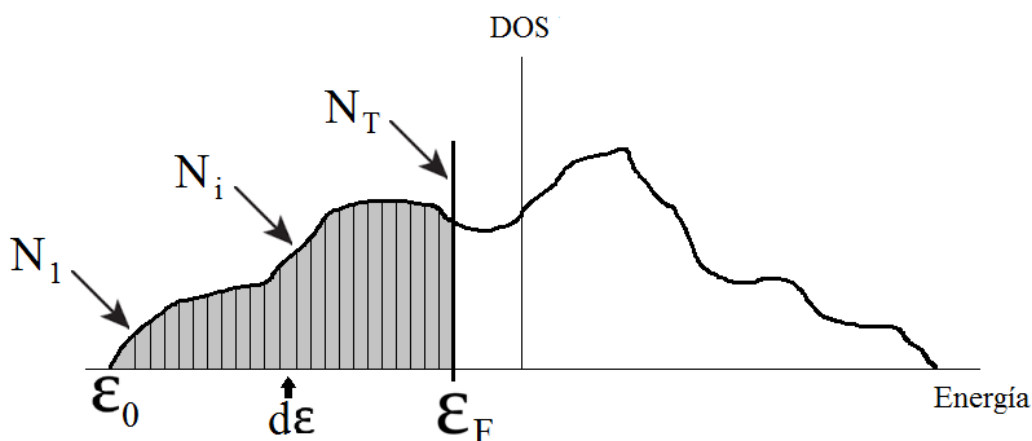


Figura 2.8: Esquema del procedimiento para el cálculo de  $\epsilon_F$ . Cada salto de energía realizado durante la suma tiene un valor  $d\epsilon$ .

### 2.5.2. Estados de Oxidación

Una vez que se tiene la energía de Fermi  $\epsilon_F$  de un sistema, es posible calcular los estados de oxidación para cada elemento del compuesto.

Primero es necesario conocer el número total de electrones itinerantes o de conducción  $n$  dentro del sistema y su procedencia, es decir, a qué elementos pertenecen originalmente, para así poder realizar un correcto cálculo de su valencia.

Si se realiza una suma sobre todos los niveles energéticos permitidos sumando desde el estado base hasta el nivel de Fermi (ya que en este rango es en donde se encuentran todos los electrones), pero ahora tomando la densidad de estados local de cada elemento  $j$ , se encontrará el número de electrones de conducción  $n^j$  para cada elemento (no tiene que ser necesariamente entero). Además, se deben tomar en cuenta consideraciones físicas tal como



la degeneración de orbitales.

Por ejemplo, para el caso del  $Fe$  (o todos los elementos con orbitales  $d$ ), la expresión para el número de electrones de conducción está dada por [60]:

$$n^{Fe} = 3 \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_F} \rho^{Fe}(\epsilon) d\epsilon, \quad (2.90)$$

donde se incluye un factor de 3 debido a la degeneración de los estados  $t_{2g}$  de los orbitales  $d$ .

### 2.5.3. Polarización de Espín

En los materiales ferromagnéticos, a diferencia de los materiales no magnéticos, las bandas de los electrones con espín *up* y *down* difieren entre sí. Al nivel de Fermi, tanto los llenados de banda como las densidades de estados son diferentes para cada tipo de espín. Es decir, el material tiene porciones de electrones con espín *up* o *down* en donde mayoritariamente se encuentra uno de los dos. Se dice entonces que hay una polarización de espín de los portadores, y este depende de las densidades de estados para los electrones *up* y *down*. La polarización se define como [61]:

$$P = \left| \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \right|, \quad (2.91)$$

donde  $N_{\uparrow}$  y  $N_{\downarrow}$  son las DOS en el nivel de Fermi para el espín *up* y *down* respectivamente, en cada elemento ferromagnético constituyente del material.

Para metales como el  $Fe$  se encuentran polarizaciones menores que 1 ( $P = 0,44$ ). Sin embargo existen materiales con  $P = 1$ , es decir, solo uno de los canales de espín está presente al nivel de Fermi. Estos materiales son conocidos como *medio – metales*. Nuestro material ( $Sr_2FeMoO_6$ ) presenta este comportamiento.

## Capítulo 3

# Propiedades de la doble perovskita $Sr_2FeMoO_6$

El sistema  $Sr_2FeMoO_6$  completamente ordenado consiste en estructuras octaédricas  $BO_6$  con  $B = Fe, Mo$  alternándose a través de los tres ejes cristalográficos de la estructura tipo perovskita descrita en el primer capítulo, mientras que los átomos de  $Sr$  se encuentran en los sitios dodecaédricos de la red.

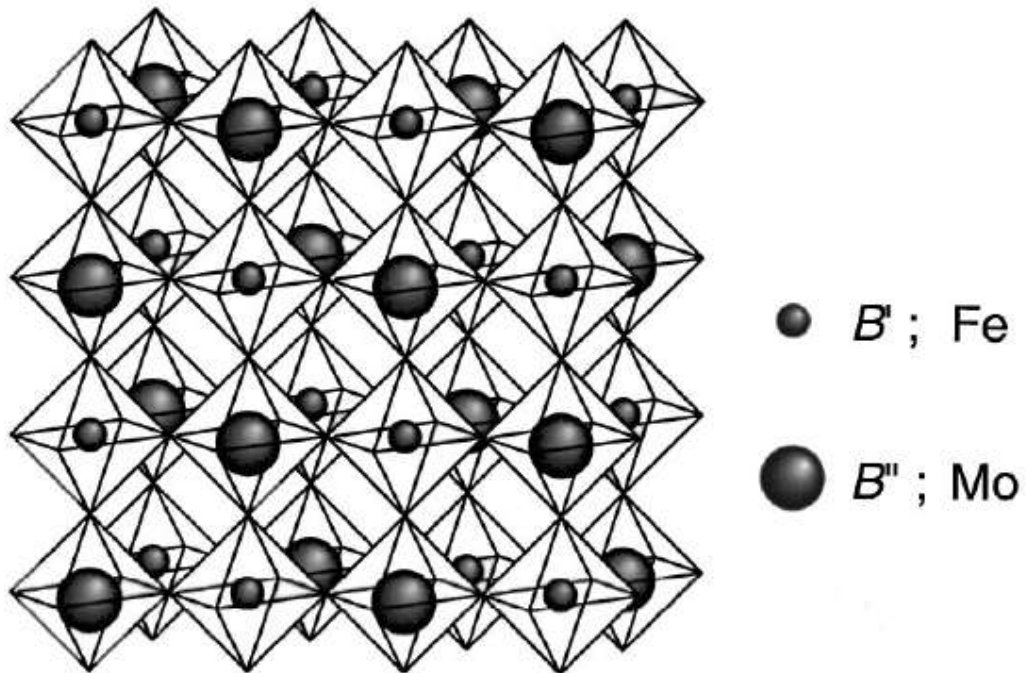


Figura 3.1: Estructura tipo doble perovskita del compuesto  $Sr_2FeMoO_6$ . Los átomos de  $Sr$  se localizan en el centro de los cubos formados por los átomos alternados de  $Fe$  y  $Mo$ .

La red puede ser vista como dos sub-redes de  $BO_6$  interpenetradas ( $B = Fe, Mo$ ), donde la celda unitaria es tetragonal con vectores de red  $a = b = 5,57\text{\AA}$  y  $c = 7,9\text{\AA}$  [62].

Este compuesto presenta un carácter *medio – metálico* [32], como se puede observar en la densidad de estados de la figura 3.2.

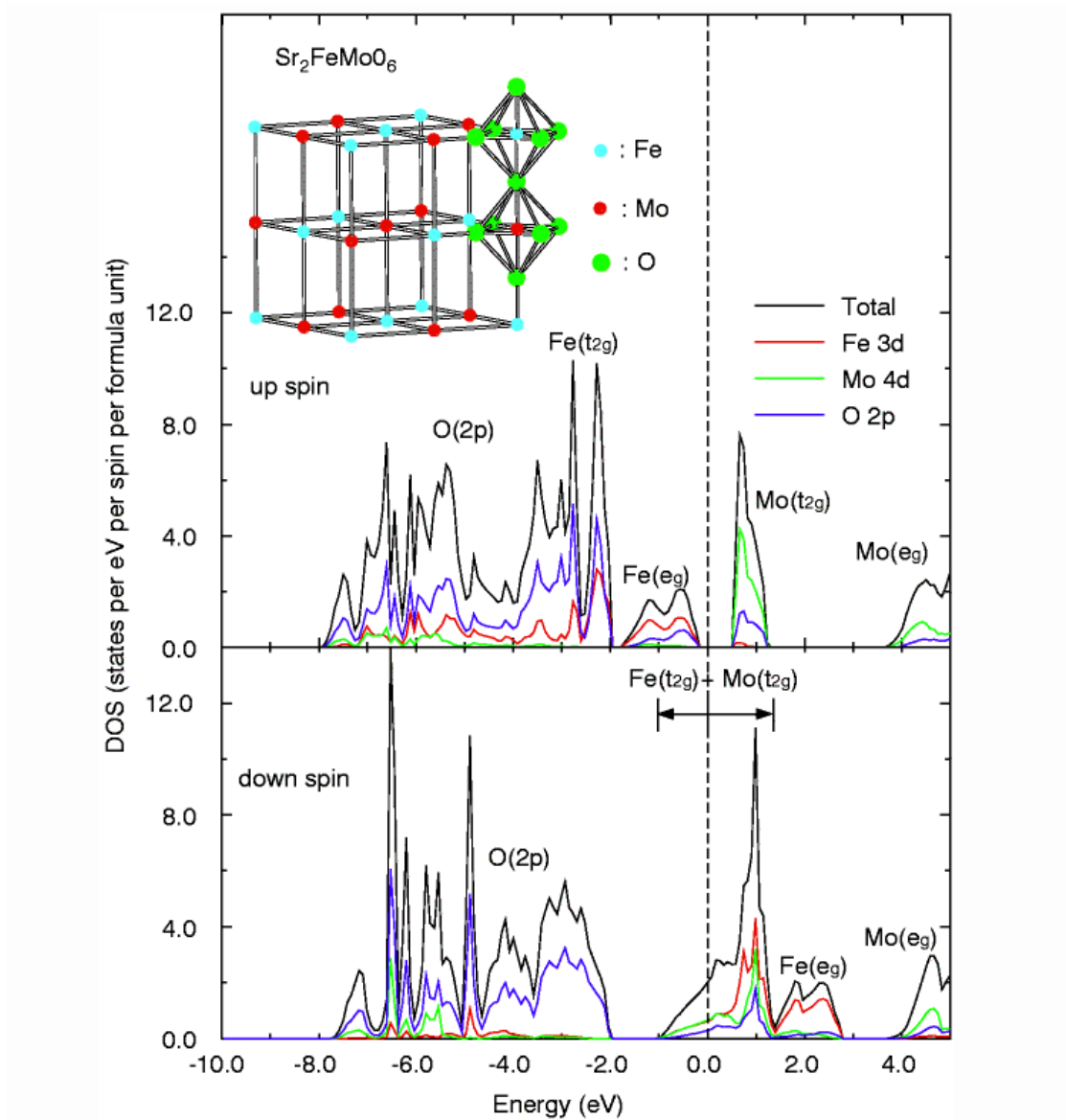


Figura 3.2: Densidad de estados electrónicos del sistema SFMO. Cálculos realizados por Kobayashi y colaboradores [32].

La densidad de estados para la banda con espín *down* se encuentra presente al nivel de Fermi  $\epsilon_F$ , esto debido a las contribuciones de las sub-bandas  $Fe(t_{2g})$  y  $Mo(t_{2g})$  que forman una banda de conducción. Por lo tanto, en este canal de espín el sistema exhibe un carácter

metálico. Por otro lado, para el canal de espín  $up$ , se forma un *gap* de energía sobre el nivel de Fermi, separando a las sub-bandas  $Fe(e_g)$  y  $Mo(t_{2g})$ , con un ancho aproximado de entre  $0,5 - 0,8$  eV. Por lo tanto, para este canal de espín ( $up$ ) el sistema SFMO se comporta como un aislante. Se debe notar que las contribuciones a la densidad de estados por parte de los orbitales de  $Sr^{+2}(5s^0)$  y  $O^{-2}(2p^6)$  son nulas, ya que ambas se encuentran muy debajo del nivel de Fermi para los dos canales de espín.

El sistema SFMO presenta entonces un carácter perfectamente *medio - metálico*, de donde la polarización, dada por la ecuación (2.91) será  $P = 1$ , ya que  $N_{\uparrow} = 0$  en el nivel de Fermi, es decir, el sistema presenta un 100 % de polarización de espín para espín *down*.

Otra propiedad importante del sistema SFMO es que éste presenta un efecto de magnetorresistencia colosal (CMR), la cual es apreciable por campos magnéticos externos de intensidad relativamente baja ( $B < 1T$ ) [32], como se puede observar en la figura 3.3.

También de la figura 3.3 (figura interior), se puede observar que el compuesto SFMO presenta una alta temperatura de Curie  $T_C > 400K$ , lo cual lo convierte en un compuesto muy prometedor para aplicaciones tecnológicas.

Teóricamente la magnetización de saturación  $M_s$  a  $T = 0K$  en el sistema SFMO es:

$$M_s = |g_J| \mu_B \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \right) = 4\mu_B/f.u. , \quad (3.1)$$

donde  $g_J = -2$  es el factor giromagnético de Landé [34], y los valores dentro del paréntesis corresponde a los momentos magnéticos netos para el  $Fe = 5/2$  y para el  $Mo = -1/2$ . Estos valores se tienen considerando una configuración electrónica  $Fe^{+3} - Mo^{+5}$ . Experimentalmente [32] este valor es muy semejante, habiéndose obtenido valores de  $3\mu_B/f.u.$  para una temperatura  $T = 4,2K$  (figura 3.4(a)). Además, para valores de  $T$  cercanos a la temperatura ambiente, la magnetización de saturación sigue siendo alta  $M_s = 2,2\mu_B/f.u.$  (figura 3.4(b)), lo cual nos indica una alta polarización de espín ( $\sim 60\%$ ) a temperatura ambiente.

La discrepancia entre ambos valores de  $M_s$  (teórico y experimental) a temperaturas bajas, se ha atribuido a fluctuaciones de energía térmica y a imperfecciones cristalográficas. Estas

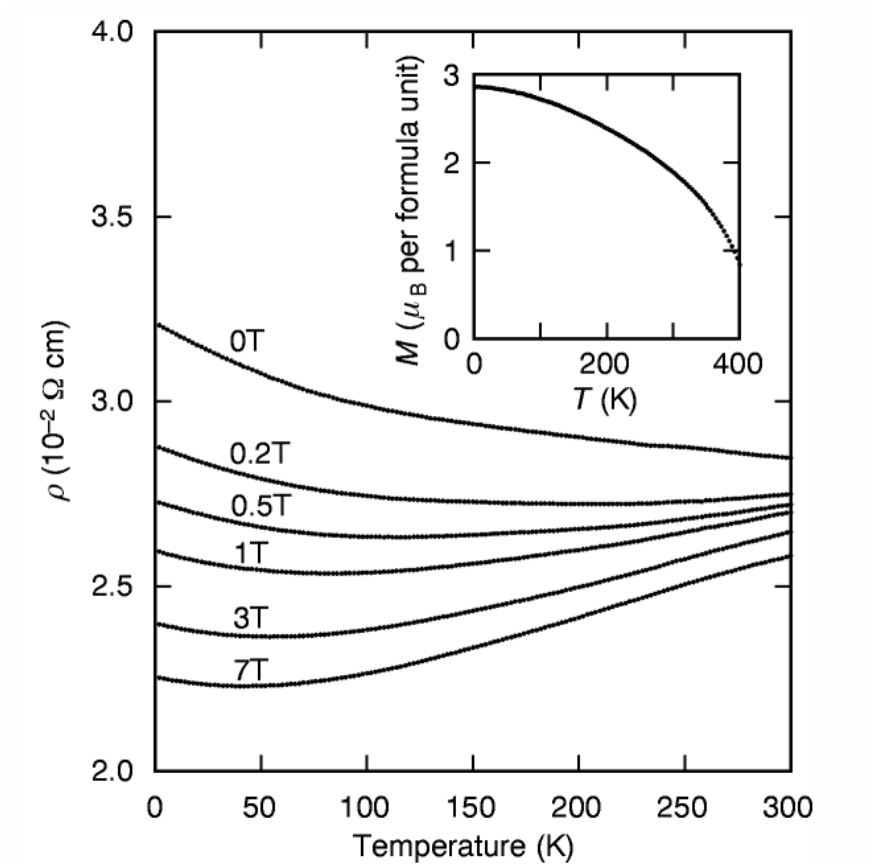


Figura 3.3: Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura  $T$  y la intensidad de campo magnético aplicado  $B$ . (Interior) Dependencia de la magnetización  $M$  con la temperatura medida con  $B = 1T$ .

últimas han sido analizadas en diferentes trabajos, atribuyéndose a algún grado de desorden catiónico en los componentes  $Fe/Mo$ , los cuales intercambian su posición cristalina (AS), provocando que las interacciones que se producen en el material sean distintas. La presencia de anti-sitios de  $Fe$  produce estructuras  $Fe - Fe$  las cuales se acoplan antiferromagnéticamente, mientras que, por otro lado las cadenas  $Mo - Mo$  debido a AS de  $Mo$  no conducen a un cambio muy grande en  $M$ , por lo que, tomando en consideración ambos casos, el sistema se ve afectado drásticamente en su magnetización (disminuye) [63-66].

También se ha propuesto un modelo no estequiométrico  $Sr_2Fe_{1-x}Mo_xO_6$  ( $-1 \leq x \leq 1/3$ ) [67-69], para lograr tener un total control sobre el ordenamiento de los sitios (S) y anti-sitios (AS). En estos estudios se ha encontrado que el grado de desorden afecta el ordenamiento ferromagnético o antiferromagnético del sistema, dependiendo de si el sistema se encuentra

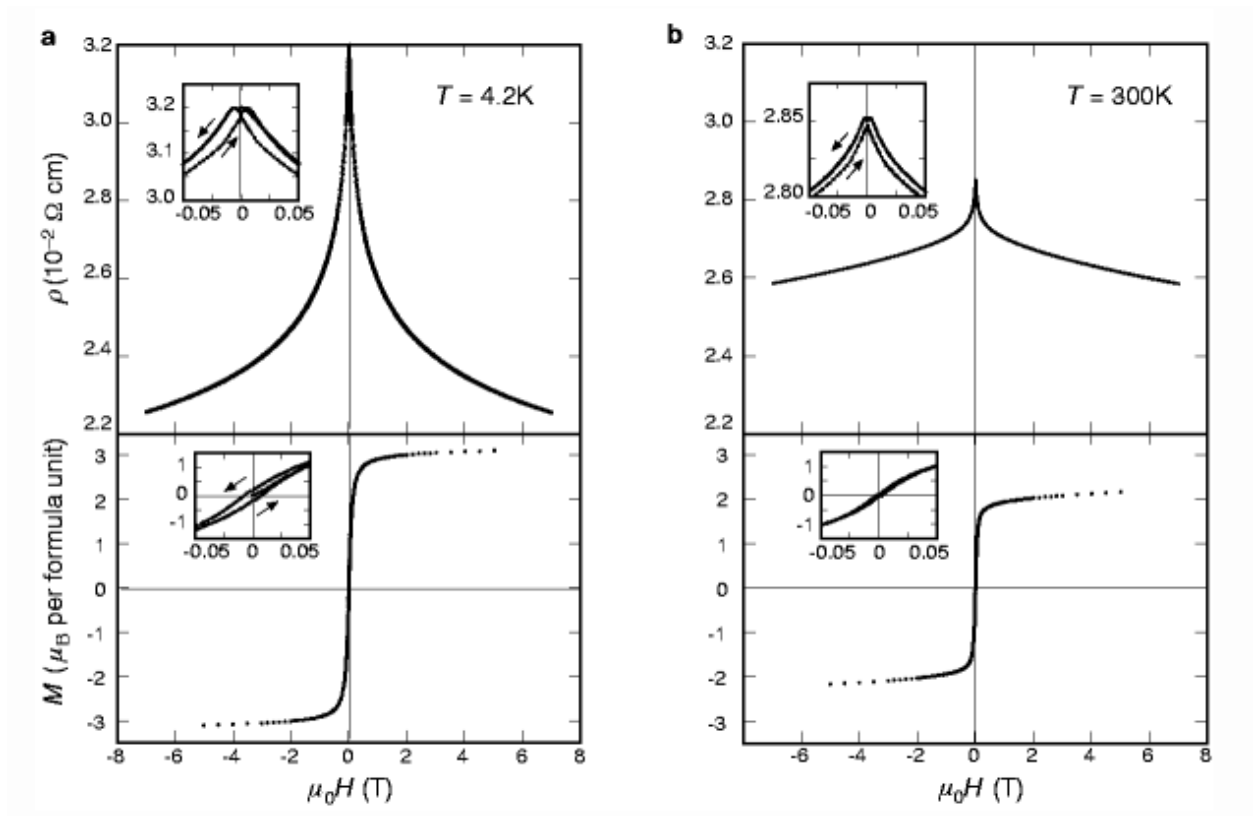


Figura 3.4: Magnetoresistencia isotérmica (figuras superiores) y curvas de magnetización (inferiores) para el compuesto  $Sr_2FeMo_{=6}$ . (a) A  $T = 4,2K$ ; (b)  $T = 300K$  [32].

en un estado rico en  $Fe$  ( $x > 0$ ) o rico en  $Mo$  ( $x < 0$ ). El caso  $x = 0$  corresponde al caso estequiométrico  $Sr_2FeMoO_6$  el cual es tratado en este trabajo.

Los estados de oxidación para el  $Fe$  y el  $Mo$  son un tema de gran discusión en la actualidad [70, 71]. A pesar de que es bien conocido que el estado de oxidación más estable para el  $Mo$  es de  $6+(4d^0)$ , algunos estudios recientes, entre ellos estudios de difracción de neutrones [72] y microscopia Mössbauer [73], además de estudios magnéticos [74], han sugerido que el  $Mo$  presenta un estado de oxidación de  $5+(4d^1)$ , mientras que para el caso del  $Fe$  se tiene una valencia de  $+3$  ( $3d^5$ ). Otros experimentos sugieren un carácter de valencias mixtas  $Fe^{+2,5}$  y  $Mo^{+5,5}$  [75-78].

Estudios más recientes sugieren valencias combinadas  $Fe^{3-\delta}(3d^{5+\delta} - O^{-2} - Mo^{5+\delta}(4d^{1-\delta}))$  para  $0 < \delta < 1$  [79], esto debido a los mecanismos de intercambio presentes en el sistema (figura 3.5). A través del mecanismo de superintercambio (Figura 3.5(a)), se tiene una con-

figuración electrónica  $Fe^{3+}(3d^5) - O^{-2} - Mo^{5+}(4d^1) - O^{-2} - Fe^{3+}(3d^5)$ , donde se tendrán espines de  $S = 5/2$  y  $S = 1/2$  para el  $Fe$  y el  $Mo$  respectivamente, los cuales se acoplarán antiferromagnéticamente, mientras que los iones de  $Fe$  se acoplan ferromagnéticamente. Por otro lado, a través del mecanismo de doble intercambio (figura 3.5(b)), se tendrá una configuración electrónica  $Fe^{2+}(3d^6) - O^{-2} - Mo^{6+}(4d^0) - O^{-2} - Fe^{3+}(3d^5)$ , en donde el electrón extra es un electrón itinerante por unidad de fórmula [80]. Para este mecanismo tenemos también un acoplamiento ferromagnético entre los iones de  $Fe$ . Así, el sistema SFMO estará bajo una competencia entre ambos mecanismos de intercambio.

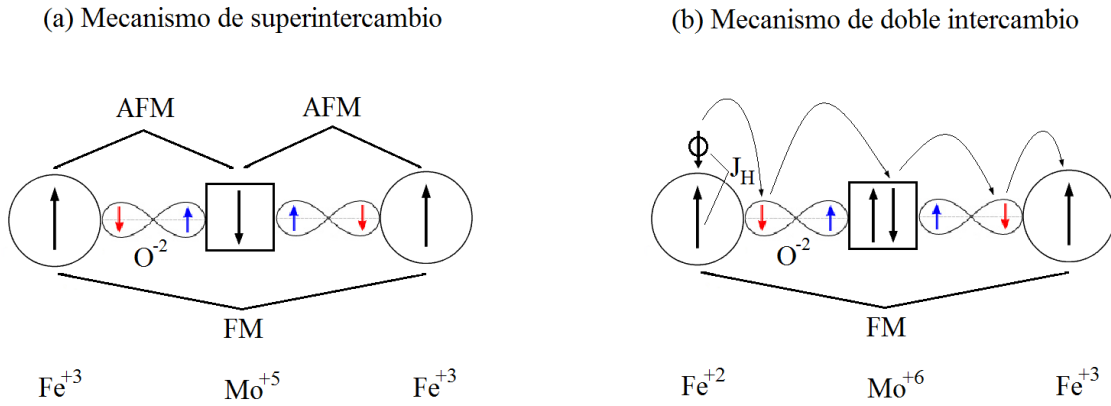


Figura 3.5: Mecanismos de superintercambio y doble intercambio en el sistema SFMO.

Otro aspecto a tomar en cuenta al momento de considerar los estados de oxidación del sistema SFMO es el de las energías potenciales de repulsión e intercambio que se tienen en cada sitio (tanto de  $Fe$  como de  $Mo$ ), efectos considerados como correlación electrónica a través de los parámetros  $U_{eff}^{Fe}$  y  $U_{eff}^{Mo}$  de las ecuaciones (5.5) y (5.7). La literatura reciente presenta cierta discusión sobre los valores de dichos parámetros [81-83]. Algunos estudios toman valores relativamente grandes para  $U_{eff}^{Fe}$  ( $3 - 4 eV$ ) y  $U_{eff}^{Mo} = 1eV$  [67, 68, 81]. Otros estudios toman valores igualmente pequeños para  $U_{eff}^{Mo}$  aunque valores no tan altos para  $U_{eff}^{Fe}$  ( $2,1 eV$ ) [82]. Inclusive en un trabajo se propone  $U_{eff}^{Mo} < 0$  [83]. En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades electrónicas del compuesto  $Sr_2FeMoO_6$  variando dichas energías potenciales efectivas  $U_{eff}^{Fe}$  y  $U_{eff}^{Mo}$  en cada sitio.

# Capítulo 4

## Densidad de estados para el sistema $Sr_2FeMoO_6$

Para obtener la densidad de estados del sistema SFMO debemos tomar en cuenta las propiedades de los elementos que lo constituyen. Dado que, como se acaba de ver en la figura 3.2, son los iones de Fe y de Mo los que contribuyen en la conducción, nos enfocaremos en calcular las funciones de Green para ambos sitios. Para ello se utilizará la teoría RPE y la red de Bethe, ambas descritas anteriormente.

Se tienen iones de  $Fe^{3+}(3d^5)$  y  $Mo^{6+}(4d^0)$  dispuestos en una red de Bethe con número de coordinación  $Z$ . En la figura 4.1 se muestran las distintas posibilidades para las funciones de Green que participan en la conducción para cada especie, de acuerdo al *hopping* de los electrones itinerantes sobre los iones localizados.

En el caso de los sitios de  $Fe$  (figura 4.1(a)), los cuales se encuentran acoplados ferromagnéticamente, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli el *hopping* para los electrones con el mismo espín que el del ión de  $Fe$  localizado no estará permitido, por lo que únicamente contribuirán aquellos electrones cuyo espín sea contrario al del ión de  $Fe$  localizado. Así, se tiene que las únicas funciones de Green que participan en la conducción son  $G_{\downarrow+}^{Fe}$  y  $G_{\uparrow-}^{Fe}$ . Por otro lado, los sitios de  $Mo$  (figura 4.1(b)), se encuentran en un estado neutro de espín, por lo que tanto los electrones itinerantes con espín *up* como los de espín *down* pueden saltar a este sitio, desprendiendo a su vez a otro electrón con espín similar (superintercambio), por lo tanto ambas funciones de Green  $G_{\downarrow}^{Mo}$  y  $G_{\uparrow}^{Mo}$  contribuyen a la conducción del sistema.

Tomando los resultados obtenidos en las secciones de funciones de Green y la RPE (Ecs.



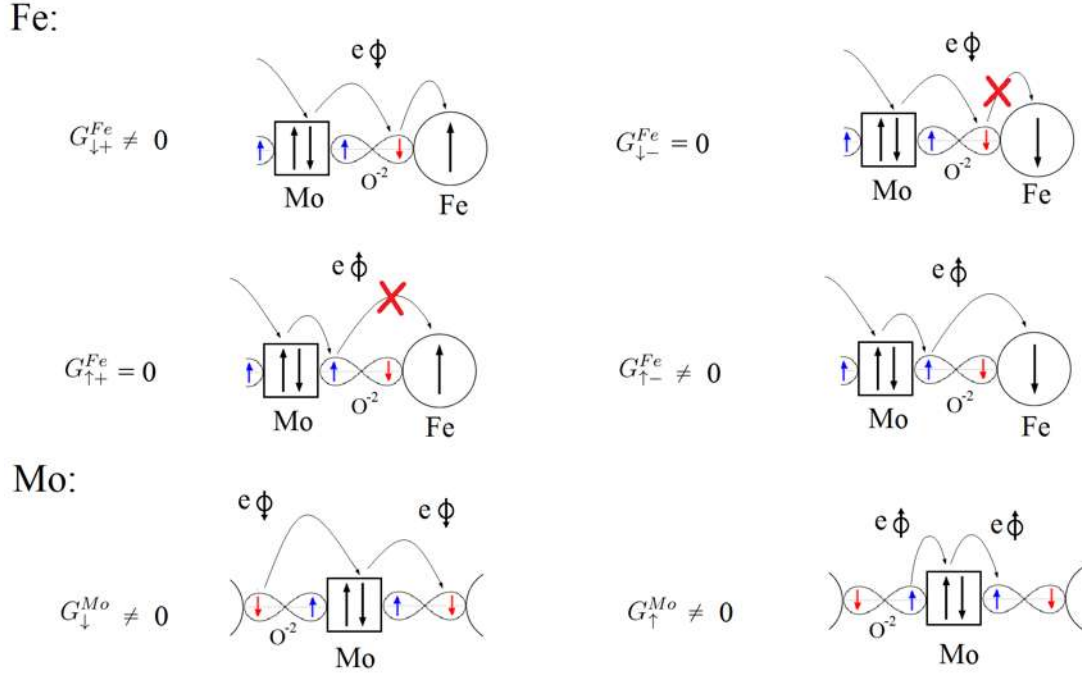


Figura 4.1: Mecanismos de intercambio en el sistema SFMO.

2.64 y 2.65), tenemos para el caso de espín *down*:

$$G_{\downarrow+}^{Fe}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - Zt^2 g_{\downarrow}^{Mo}(\omega)} \quad (4.1)$$

y

$$G_{\downarrow}^{Mo}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - Zt^2 g_{\downarrow+}^{Fe}(\omega) \nu_+}, \quad (4.2)$$

donde de las ecuaciones (2.68) y (2.69) tenemos:

$$g_{\downarrow+}^{Fe}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - (Z-1)t^2 g_{\downarrow}^{Mo}(\omega)} \quad (4.3)$$

y

$$g_{\downarrow}^{Mo}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - (Z-1)t^2 g_{\downarrow+}^{Fe}(\omega) \nu_+}. \quad (4.4)$$

Los términos  $\epsilon_{Fe}$  y  $\epsilon_{Mo}$  corresponden a las energías de ocupación en cada sitio;  $Z$  es el número de coordinación de la red;  $t$  es el *hopping* entre los sitios de  $Fe$  y  $Mo$ ; y  $\nu_+$  se refiere a la probabilidad de encontrar en el sitio un electrón con espín *up* localizado, el cual está dado por:

$$\nu_{\pm} = \frac{1 \pm m}{2}, \quad (4.5)$$

donde  $m \in [-1, 1]$  es la magnetización del sistema. Además, en una red de Bethe alternante, en el límite cuando  $Z \rightarrow \infty$  (Funciones de Green promedio en el campo medio dinámico (DMF)), se tendrá que  $zt^2 = (z - 1)t^2 = W^2/4$ , donde  $W$  es la mitad del ancho de banda, esto implica que

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe} \quad y \quad G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo}. \quad (4.6)$$

Entonces se tendrán las siguientes ecuaciones:

$$G_{\downarrow+}^{Fe}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow}^{Mo}(\omega)} \quad (4.7)$$

y

$$G_{\downarrow}^{Mo}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow+}^{Fe}(\omega)\nu_+}. \quad (4.8)$$

Resolviendo las ecuaciones (4.7) y (4.8) simultáneamente, tenemos:

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_+ - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_+} \pm \sqrt{\left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_+ - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_+}\right]^2 - \frac{4\omega_{Mo}}{\omega_{Fe}W^2\nu_+}} \quad (4.9)$$

y

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_+)W^2}{2\omega_{Mo}W^2} \pm \sqrt{\left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_+)W^2}{2\omega_{Mo}W^2}\right]^2 - \frac{4\omega_{Fe}}{\omega_{Mo}W^2}}, \quad (4.10)$$

donde

$$\omega_{Fe} = \omega - \epsilon_{Fe} \quad y \quad \omega_{Mo} = \omega - \epsilon_{Mo}. \quad (4.11)$$

Para que estas funciones de Green contengan parte imaginaria se debe tener que:

$$\frac{4\omega_{Mo}}{\omega_{Fe}W^2\nu_+} > \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_+ - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_+}\right]^2 \quad (4.12)$$

y

$$\frac{4\omega_{Fe}}{\omega_{Mo}W^2} > \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_+)W^2}{2\omega_{Mo}W^2}\right]^2, \quad (4.13)$$

respectivamente, por lo tanto tendremos que:

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_+ - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_+} \pm i\sqrt{\frac{4\omega_{Mo}}{\omega_{Fe}W^2\nu_+} - \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_+ - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_+}\right]^2}$$

$$\equiv Re(G_{\downarrow+}^{Fe}) \pm iIm(G_{\downarrow+}^{Fe}) \quad (4.14)$$

y

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_+)W^2}{2\omega_{Mo}W^2} \pm i\sqrt{\frac{4\omega_{Fe}}{\omega_{Mo}W^2} - \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_+)W^2}{2\omega_{Mo}W^2}\right]^2}$$

$$\equiv Re(G_{\downarrow}^{Mo}) \pm iIm(G_{\downarrow}^{Mo}). \quad (4.15)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (4.7) y (4.8) tenemos:

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{1}{\omega_{Fe} - \frac{W^2}{4}[Re(G_{\downarrow}^{Mo}) \pm iIm(G_{\downarrow}^{Mo})]}$$

$$= \frac{\left[\omega_{Fe} - \frac{W^2}{4}Re(G_{\downarrow}^{Mo})\right] \pm i\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow}^{Mo})}{\left[\omega_{Fe} - \frac{W^2}{4}Re(G_{\downarrow}^{Mo})\right]^2 + \left[\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow}^{Mo})\right]^2} \quad (4.16)$$

y

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega_{Mo} - \frac{W^2}{4}[Re(G_{\downarrow+}^{Fe}) \pm iIm(G_{\downarrow+}^{Fe})]\nu_+}$$

$$= \frac{\left[\omega_{Mo} - \frac{W^2}{4}Re(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+\right] \pm i\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+}{\left[\omega_{Mo} - \frac{W^2}{4}Re(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+\right]^2 + \left[\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+\right]^2}. \quad (4.17)$$

Finalmente, de acuerdo a la definición (Ec. 2.21), obtenemos las expresiones para la densidad de estados electrónicos:

$$\rho_{\downarrow+}^{Fe} = \mp \frac{1}{\pi} Im\{G_{\downarrow+}^{Fe}\} = -\frac{1}{\pi} \frac{\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow}^{Mo})}{\left[\omega_{Fe} - \frac{W^2}{4}Re(G_{\downarrow}^{Mo})\right]^2 + \left[\frac{W^2}{4}Im(G_{\downarrow}^{Mo})\right]^2} \quad (4.18)$$

y

$$\rho_{\downarrow}^{Mo} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{\downarrow}^{Mo}\} = -\frac{1}{\pi} \frac{\frac{W^2}{4} \text{Im}(G_{\downarrow+}^{Mo})\nu_+}{\left[\omega_{Mo} - \frac{W^2}{4} \text{Re}(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+\right]^2 + \left[\frac{W^2}{4} \text{Im}(G_{\downarrow+}^{Fe})\nu_+\right]^2}. \quad (4.19)$$

Para el caso de espín  $up$ , procediendo de manera análoga tenemos:

$$G_{\uparrow-}^{Fe}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow}^{Mo}(\omega)} \quad (4.20)$$

y

$$G_{\uparrow}^{Mo}(\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow-}^{Fe}(\omega)\nu_-}, \quad (4.21)$$

donde  $\nu_-$  está dado por la ecuación (4.5). Resolviendo las ecuaciones (4.20) y (4.21) simultáneamente, tenemos:

$$\begin{aligned} G_{\uparrow-}^{Fe} &= \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_- - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_-} \pm i\sqrt{\frac{4\omega_{Mo}}{\omega_{Fe}W^2\nu_-} - \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (\nu_- - 1)W^2}{2\omega_{Fe}W^2\nu_-}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(G_{\uparrow-}^{Fe}) \pm i\text{Im}(G_{\uparrow-}^{Fe}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

y

$$\begin{aligned} G_{\uparrow}^{Mo} &= \frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_-)W^2}{2\omega_{Mo}W^2} \pm i\sqrt{\frac{4\omega_{Fe}}{\omega_{Mo}W^2} - \left[\frac{4\omega_{Fe}\omega_{Mo} + (1 - \nu_-)W^2}{2\omega_{Mo}W^2}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(G_{\uparrow}^{Mo}) \pm i\text{Im}(G_{\uparrow}^{Mo}). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (4.20) y (4.21) tenemos:

$$\begin{aligned}
 G_{\uparrow-}^{Fe} &= \frac{1}{\omega_{Fe} - \frac{W^2}{4} [Re(G_{\uparrow}^{Mo}) \pm iIm(G_{\uparrow}^{Mo})]} \\
 &= \frac{\left[ \omega_{Fe} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow}^{Mo}) \right] \pm i \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow}^{Mo})}{\left[ \omega_{Fe} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow}^{Mo}) \right]^2 + \left[ \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow}^{Mo}) \right]^2}
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

y

$$\begin{aligned}
 G_{\uparrow}^{Mo} &= \frac{1}{\omega_{Mo} - \frac{W^2}{4} [Re(G_{\uparrow-}^{Fe}) \pm iIm(G_{\uparrow-}^{Fe})] \nu_-} \\
 &= \frac{\left[ \omega_{Mo} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_- \right] \pm i \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_-}{\left[ \omega_{Mo} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_- \right]^2 + \left[ \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_- \right]^2}.
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Las expresiones para las densidades de estados electrónicos de estas funciones serán:

$$\rho_{\uparrow-}^{Fe} = \mp \frac{1}{\pi} Im\{G_{\uparrow-}^{Fe}\} = -\frac{1}{\pi} \frac{\frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow}^{Mo})}{\left[ \omega_{Fe} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow}^{Mo}) \right]^2 + \left[ \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow}^{Mo}) \right]^2} \tag{4.26}$$

y

$$\rho_{\uparrow}^{Mo} = \mp \frac{1}{\pi} Im\{G_{\uparrow}^{Mo}\} = -\frac{1}{\pi} \frac{\frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_-}{\left[ \omega_{Mo} - \frac{W^2}{4} Re(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_- \right]^2 + \left[ \frac{W^2}{4} Im(G_{\uparrow-}^{Fe}) \nu_- \right]^2}. \tag{4.27}$$

# Capítulo 5

## Correlación electrónica

En este trabajo utilizamos un modelo en el cual se propone un hamiltoniano que toma en cuenta varios tipos diferentes de interacciones dentro del material: la energía cinética de los electrones itinerantes de la red (término de amarre fuerte) y la correlación electrónica, en esta última se toman en cuenta las interacciones entre los electrones en el mismo sitio (modelo de Hubbard), además de la interacción de intercambio entre los iones de la red. Las funciones de Green, y por lo tanto las densidades de estados electrónicos calculados en la sección anterior (Ecs. 4.18, 4.19, 4.26 y 4.27), son válidos para el caso en que no se toman en cuenta interacciones de correlación. Para incluir éstas interacciones en las funciones de Green debemos calcular ahora las energías de ocupación en los sitios incluyendo el efecto de la correlación  $\tilde{\epsilon}_{Fe}$  y  $\tilde{\epsilon}_{Mo}$ .

Consideremos el hamiltoniano total del sistema

$$\hat{H} = \hat{H}^{Fe} + \hat{H}^{Mo}. \quad (5.1)$$

Los hamiltonianos  $\hat{H}^{Fe}$  y  $\hat{H}^{Mo}$  que toman en cuenta los efectos de la correlación electrónica vienen dados por las siguientes expresiones:

$$\hat{H}^{Fe} = \epsilon_{Fe} \sum_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{i,\nu,\nu' \neq \nu, \sigma} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'\sigma} \quad (5.2)$$

y

$$\begin{aligned} \hat{H}^{Mo} = & \epsilon_{Mo} \sum_{j,\sigma} b_{j,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} b_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + (U^{Mo} + 2J^{Mo}) \sum_{j,\nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} \\ & + U^{Mo} \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu'\downarrow} + (U^{Mo} - J^{Mo}) \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu, \sigma} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

donde los subíndices  $i$  y  $j$  representan los sitios de  $Fe$  y  $Mo$  respectivamente. Los términos  $a^\dagger$ ,  $b^\dagger$  son los operadores de creación,  $a$ ,  $b$  son los operadores de aniquilación y  $n$  es el operador de ocupación de sitio. Además, la etiqueta  $\sigma$  corresponde al espín y  $\nu$  y  $\nu'$  corresponden a los tres orbitales degenerados  $t_{2g}$ .

Utilizando la aproximación de campo medio (MFA), la cual se describe en el apéndice A de este trabajo, es posible llegar a hamiltonianos aproximados.

Para el caso del  $Fe$  el hamiltoniano será:

$$\hat{H}_c^{Fe} \approx \frac{2}{3} U_{eff}^{Fe} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \frac{1}{3} U_{eff}^{Fe} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle^2, \quad (5.4)$$

donde  $U_{eff}^{Fe} = U^{Fe} - J^{Fe}$  es la energía potencial efectiva del modelo de Hubbard. Entonces, la energía de un electrón que se encuentra en el sitio de  $Fe$  está dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{Fe} &= \left\langle \mathbf{R}_i \downarrow \left| \hat{H}_{TB}^{Fe} + \hat{H}_c^{Fe} \right| \mathbf{R}_i \downarrow \right\rangle \\ &= \epsilon_{Fe} + \frac{2}{3} U_{eff}^{Fe} \langle n_{j,\sigma} \rangle, \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde sólo aparece la función de Wannier con espín *down*  $|\mathbf{R}_i \downarrow\rangle$  debido a que de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, solo los electrones con espín *down* pueden saltar sobre los sitios de  $Fe$ .

Para el caso del  $Mo$ , procediendo de manera análoga, tendremos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_c^{Mo} &\approx \left( U^{Mo} + \frac{2}{3} J^{Mo} \right) \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{1}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle \right] \\ &+ U_{eff}^{Mo} \left[ \frac{2}{3} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \frac{1}{3} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle^2 \right], \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde  $U_{eff}^{Mo} = U^{Mo} - J^{Mo}$ . La derivación de las ecuaciones (5.4 y 5.6) se encuentra en el apéndice A. La energía de un electrón que se encuentra en el sitio de  $Mo$  está dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{Mo} &= \left\langle \mathbf{R}_j\sigma \mid \hat{H}_{TB}^{Mo} + \hat{H}_c^{Mo} \mid \mathbf{R}_j\sigma \right\rangle \\ &= \epsilon_{Mo} + \left( U^{Mo} + \frac{2}{3} J^{Mo} \right) \langle n_{-\sigma}^{Mo} \rangle + \frac{2}{3} U_{eff}^{Mo} \langle n_{\sigma}^{Mo} \rangle. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Debe notarse que para el caso del  $Mo$ , tanto los electrones con espín *down* como espín *up* pueden saltar sobre este sitio.

La energía de transferencia de carga efectiva  $\Delta$ , la cual determina la densidad de estados y por lo tanto las propiedades electrónicas, está relacionada de manera auto-consistente con la correlación electrónica y con el desorden del sistema. Esta energía está dada por:

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv \tilde{\epsilon}_{Mo,\downarrow}^0 - \tilde{\epsilon}_{Fe}^0 \\ &= \epsilon_{Mo} - \epsilon_{Fe} + \frac{2}{3} U_{eff}^{Mo} \langle n_{\beta,\downarrow}^{Mo} \rangle^0 - \frac{2}{3} U_{eff}^{Fe} \langle n_{\alpha,\downarrow}^{Fe} \rangle^0, \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde las etiquetas  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a las subredes de  $Fe$  y  $Mo$ , y

$$\Delta_0 \equiv \epsilon_{Mo} - \epsilon_{Fe} \quad (5.9)$$

es la transferencia de carga en ausencia de correlación. Todos los superíndices 0 en la ecuación (5.8) aluden al caso totalmente ordenado y estequiométrico. Se debe notar que únicamente



se toma en cuenta el canal de espín *down*, esto debido a que nuestro sistema es conductor sólo para ese canal de espín.

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Como se ha mencionado a lo largo de la tesis, utilizamos un hamiltoniano que incluye la energía cinética (TBH) y la correlación electrónica (Hubbard), la cual es una parte fundamental para nuestros resultados. Se consideró una transferencia de carga efectiva  $\Delta = 0$ , y se varió las energías potenciales  $U_{eff}^{Fe}$  en el intervalo  $[0, 4W]$  y  $U_{eff}^{Mo}$  en el intervalo  $[0, 2W]$ , donde éstas energías potenciales están dadas por

$$U_{eff}^{Fe} = U_{Fe} + J^{Fe} \quad (6.1)$$

y

$$U_{eff}^{Mo} = U^{Mo} + J^{Mo}, \quad (6.2)$$

aquí tomaremos  $J^{Mo} = W/6$  y  $J^{Fe} = 0$  de acuerdo con cálculos anteriores. El motivo de variar estas energías potenciales efectivas se debe a que aún no se encuentran bien definidos los valores que éstas deben tomar. Debido a que estamos variando éstas dos cantidades, de la ecuación (5.8), con  $\Delta = 0$  tenemos que:

$$\Delta_0 = \frac{n}{3}(U_{eff}^{Fe} - U_{eff}^{Mo})W, \quad (6.3)$$

ya que para el caso totalmente ordenado con el que estamos tratando

$$\langle n_{\alpha,\downarrow}^{Fe} \rangle^0 = \langle n_{\beta,\downarrow}^{Mo} \rangle^0 = \frac{n}{2}, \quad (6.4)$$

donde

$$n = 3 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(m, E) dE \quad , \quad (6.5)$$

es el número de electrones de conducción (llenado de banda). El factor de 3 se debe a la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$ . Para el compuesto  $Sr_2FeMoO_6$  se tiene  $W = 4$  y  $n = 1$ , el cual considera 0,5 del  $Fe$  y 0,5 del  $Mo$ , es decir, con valencias mixtas  $Fe^{2,5+}$  y  $Mo^{5,5+}$ .

En las figuras 6.1 y 6.2 se muestra el comportamiento de la densidad de estados total del sistema bajo la variación de los parámetros de correlación  $U_{eff}^{Fe}$  y  $U_{eff}^{Mo}$  respectivamente. Se muestra el caso paramagnético ( $m=0$ ) (6.1(a) y 6.2(a)) y el caso ferromagnético ( $m=1$ ) (6.1(b) y 6.2(b)).

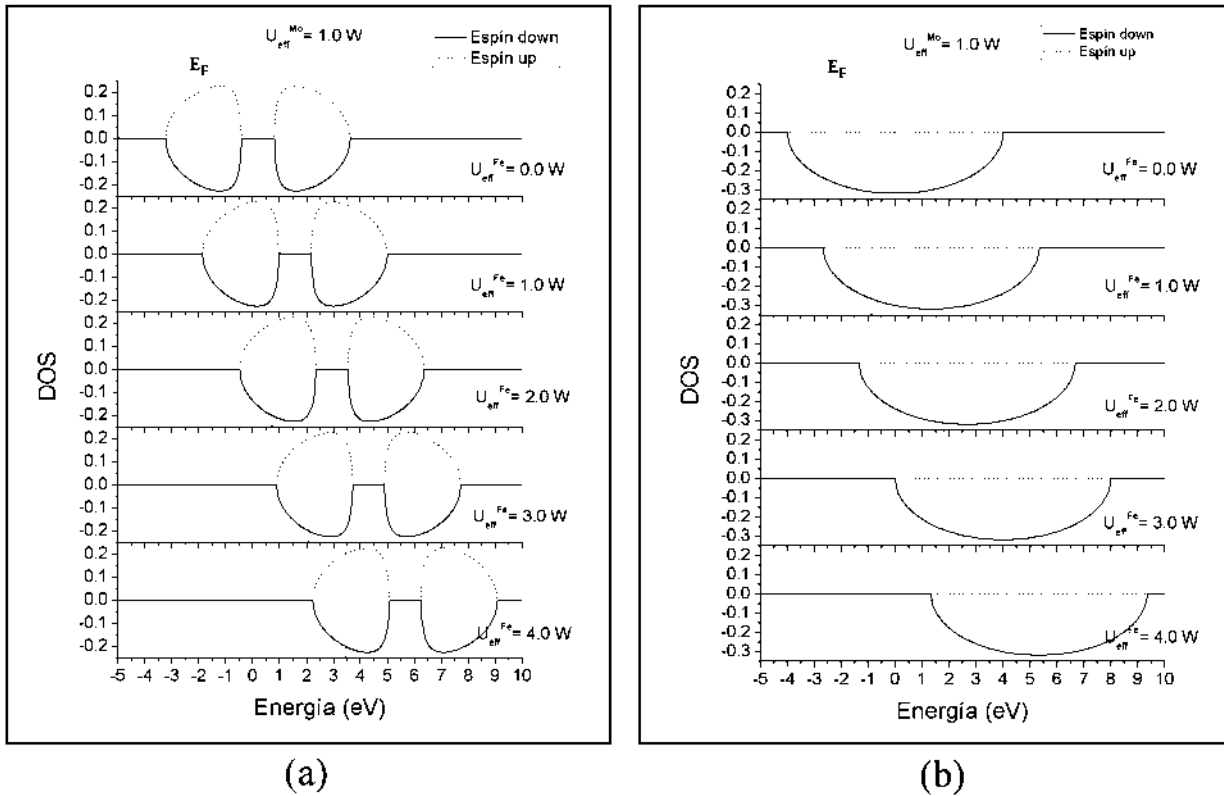


Figura 6.1: Densidad de estados electrónicos con variaciones de  $U_{eff}^{Fe}$  para el caso (a) paramagnético ( $m=0$ ) y (b) ferromagnético ( $m=1$ ).

Como se observa en la figura 6.1, tanto para el caso paramagnético (a), como para el caso ferromagnético (b), la densidad de estados electrónicos sufre un corrimiento considerable de alrededor de  $1,4 \text{ eV}$  cada que se aumenta en una unidad el parámetro  $U_{eff}^{Fe}/W$ , por lo que

tenemos que los efectos de correlación provocados por los sitios de  $Fe$  tienen un gran efecto en el sistema.

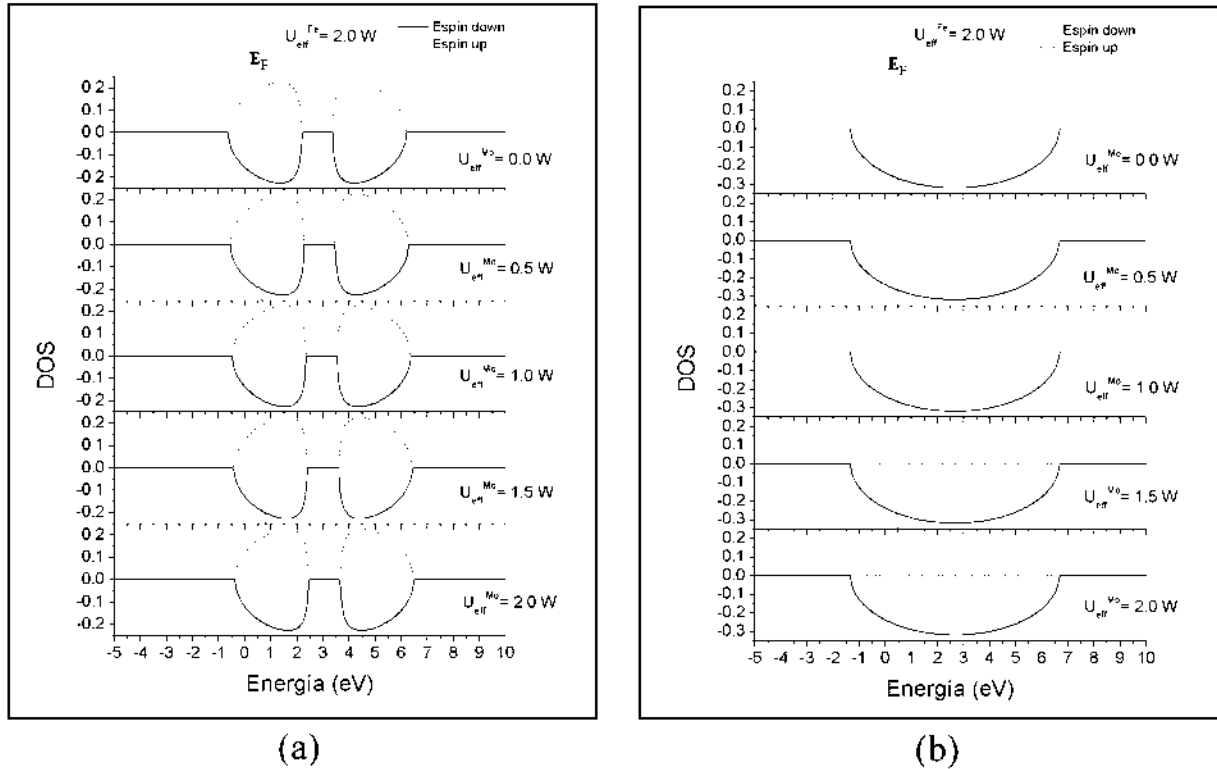


Figura 6.2: Densidad de estados electrónicos con variaciones de  $U_{eff}^{Mo}$  para el caso (a) paramagnético ( $m=0$ ) y (b) ferromagnético ( $m=1$ ).

Por otra parte, como se observa en la figura 6.2(a), para el caso paramagnético la variación del parámetro  $U_{eff}^{Mo}$  genera corrimientos en la densidad de estados electrónicos muy pequeños de alrededor de  $0,05 eV$  cada que se tiene un salto de media unidad en el parámetro  $U_{eff}^{Mo}$ , mientras que para el caso ferromagnético (figura 6.2(b)) prácticamente no se perciben cambios ni corrimientos en la densidad de estados. Por lo tanto, tenemos que las interacciones de correlación provocadas por los sitios de  $Mo$  influyen en mucha menor medida que para los sitios de  $Fe$ .

En las figuras 6.3 y 6.4 se muestran los resultados para el número de electrones de conducción  $n_{Fe}^\alpha$  y  $n_{Mo}^\beta$ , respectivamente, como función de  $U_{eff}^{Fe}$  para el caso paramagnético ( $m=0$ ).

De la figura 6.3 se observa que cuando se tiene  $U_{eff}^{Mo} > 0$ , el electrón es repelido de los

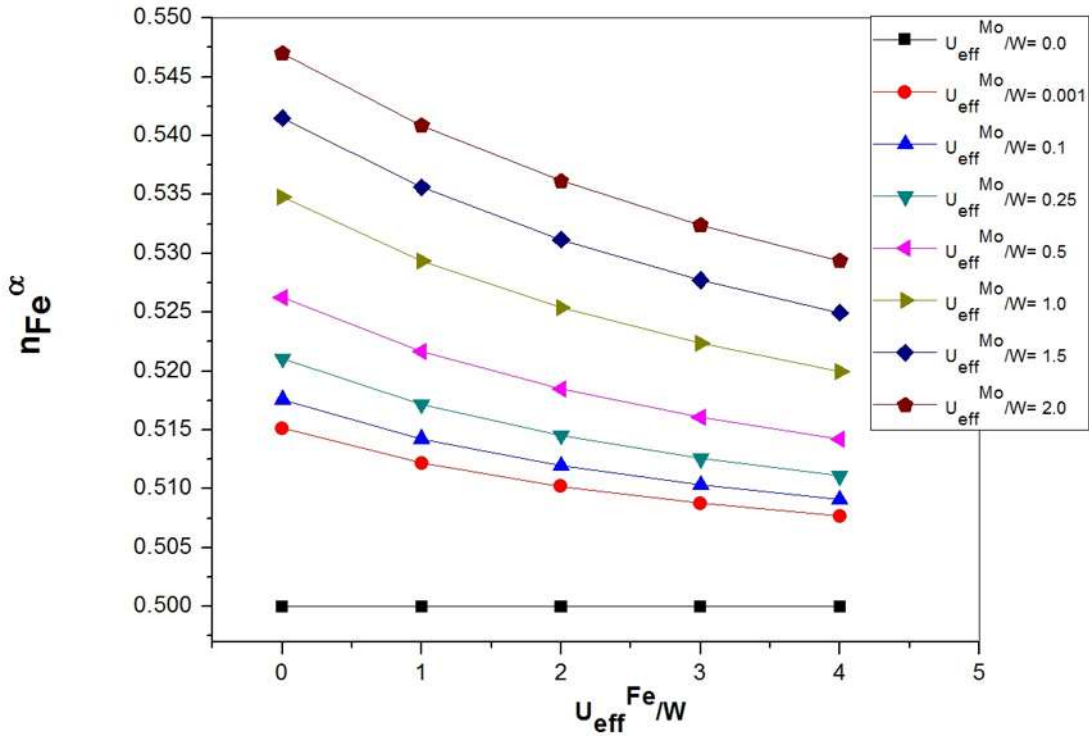


Figura 6.3: Número de electrones de conducción en los sitios de  $Fe$  variando  $U_{eff}^{Fe}$ . Se muestran los casos para diferentes valores de  $U_{eff}^{Mo}$ .

sitios de  $Mo$  con mayor intensidad conforme  $U_{eff}^{Mo}$  crece, por lo que el número de electrones de conducción en el  $Fe$  ( $n_{Fe}^{\alpha}$ ) es cada vez mayor y por tanto la valencia en los sitios de  $Fe$  va de 2,5+ a 2+. Además, cuando  $U_{eff}^{Fe}$  comienza a crecer, los sitios de  $Fe$  comienzan a repeler al electrón y contrarrestando los efectos de repulsión, por lo que  $n_{Fe}^{\alpha}$  comienza a disminuir, prevaleciendo así la valencia 2,5+ en los sitios de  $Fe$ .

En el caso de  $n_{Mo}^{\beta}$ , vemos de la figura 6.2 que cuanto mayor es el valor de  $U_{eff}^{Mo}$ , entonces  $n_{Mo}^{\beta}$  es menor, debido a que el electrón sufre una mayor repulsión de los sitios de  $Mo$ , así, la valencia en los sitios de  $Mo$  va de 5,5+ a 6+. Conforme  $U_{eff}^{Fe}$  aumenta, los electrones de conducción comienzan a verse repelidos por los sitios de  $Fe$ , por lo que  $n_{Mo}^{\beta}$  aumenta y los efectos de repulsión comienzan a contrarrestarse, por lo que se tiene una valencia para el  $Mo$  de 5,5+. En el caso especial en que  $U_{eff}^{Mo} = 0$  tenemos que, debido a que estamos considerando al electrón que se encuentra en el sitio de  $Mo$  con espín contrario al del sitio

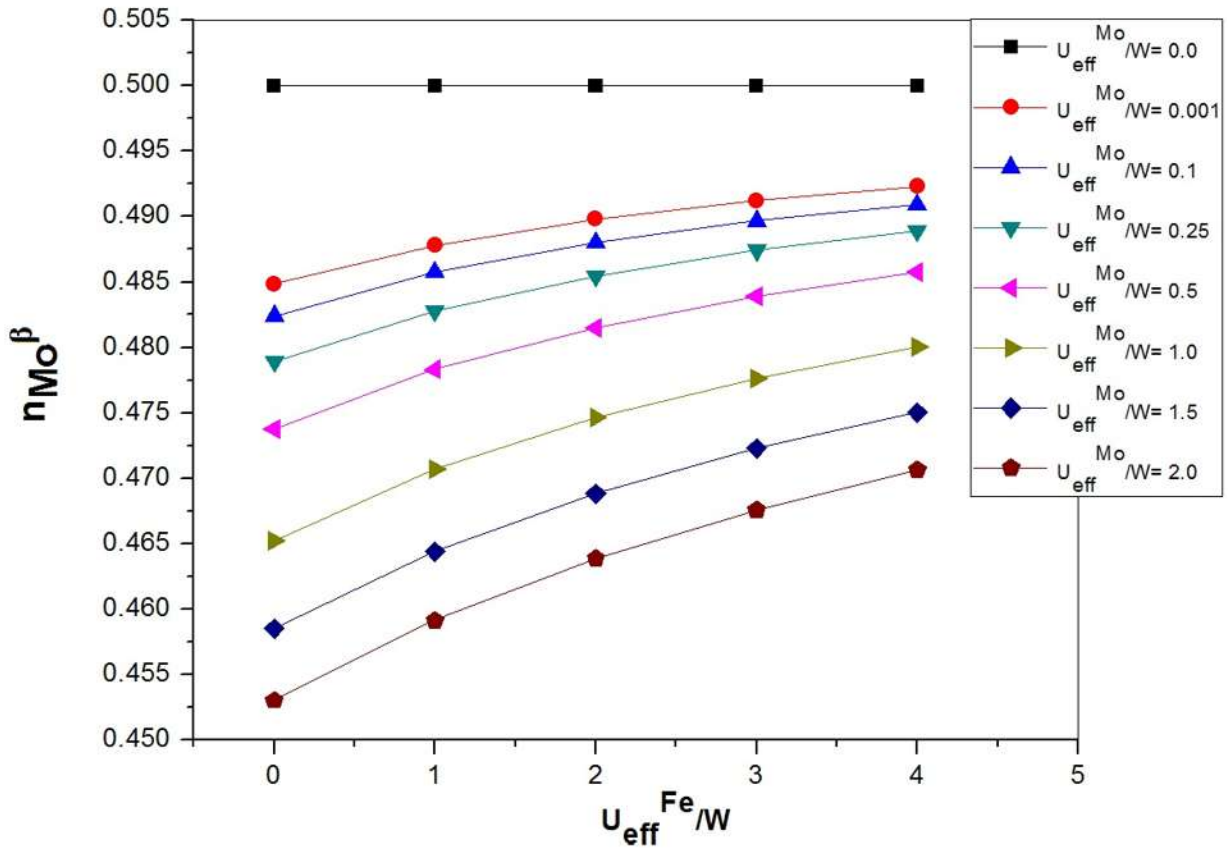


Figura 6.4: Número de electrones de conducción en los sitios de  $Mo$  variando  $U_{eff}^{Fe}$ . Se muestran los casos para diferentes valores de  $U_{eff}^{Mo}$ .

$Fe$  (para que pueda saltar a éste debido al principio de exclusión de Pauli) como el electrón de conducción, entonces, al aumentar  $U_{eff}^{Fe}$  se está repeliendo cada vez más al electrón del sitio de  $Fe$ , por lo que el electrón permanece, ahora incluso con mayor probabilidad, en los sitios de  $Mo$ , por lo que tenemos que  $n_{Fe}^{\alpha} = n_{Mo}^{\beta} = 0,5$ , como se observa en las figuras 6.3 y 6.4, de donde la valencia de los sitios de  $Fe$  y de  $Mo$  permanece inalterada.

Ahora, barriendo sobre el parámetro  $U_{eff}^{Mo}$ , se muestra el comportamiento de  $n_{Fe}^{\alpha}$  y  $n_{Mo}^{\beta}$  en las figuras 6.5 y 6.6 respectivamente, ambas para el caso paramagnético ( $m=0$ ).

Como se puede observar en la figura 6.5, para  $U_{eff}^{Mo} > 0$ , conforme mayor es  $U_{eff}^{Fe}$  el número de electrones de conducción en el  $Fe$  ( $n_{Fe}^{\alpha}$ ) es menor, esto debido a que los electrones reciben una mayor interacción de repulsión de estos sitios y tiende a irse a los sitios de  $Mo$ , así la valencia en los sitios de  $Fe$  va desde 2,5+ hasta 3+. A medida que  $U_{eff}^{Mo}$  es mayor aumenta

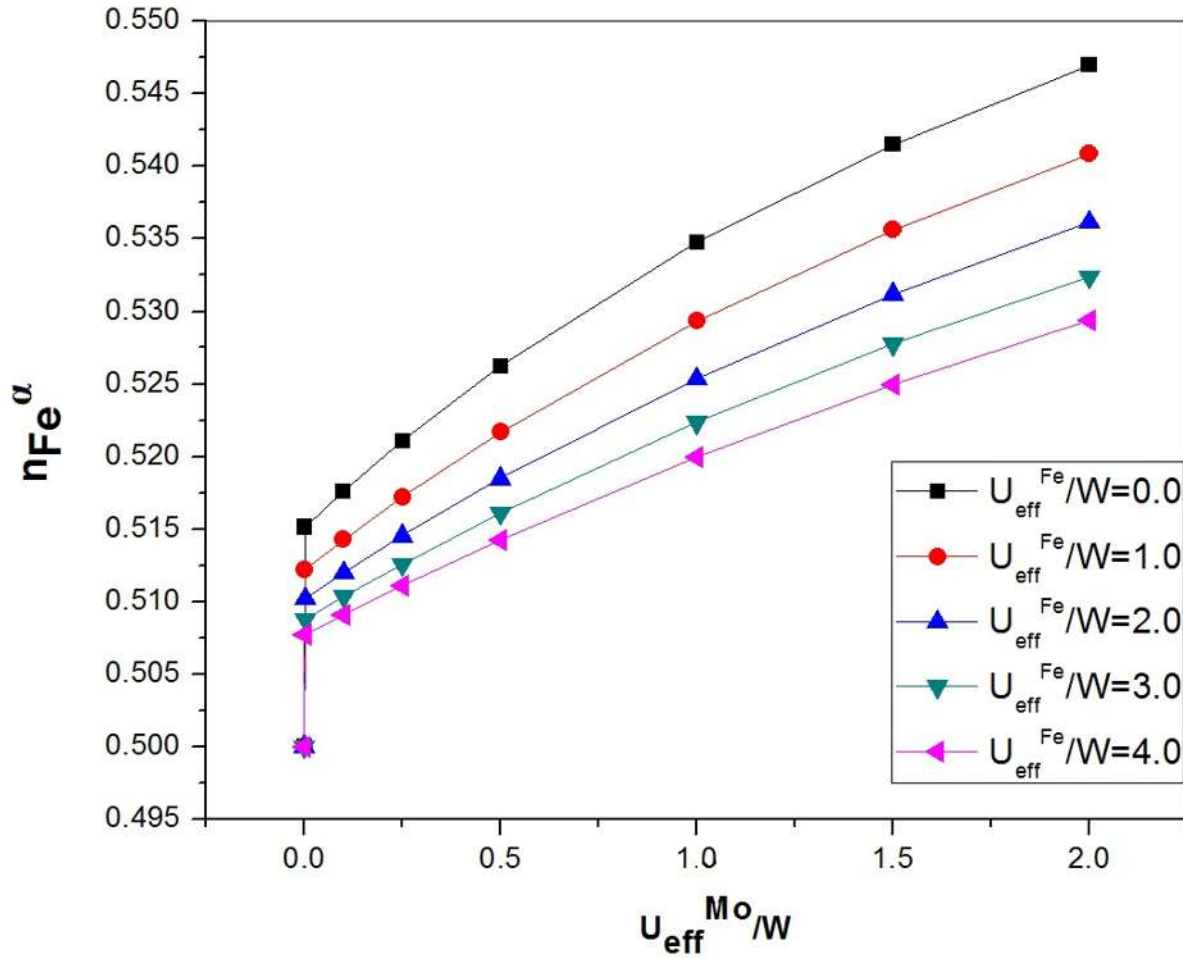


Figura 6.5: Número de electrones de conducción en los sitios de  $Fe$  variando  $U_{eff}^{Mo}$ . Se muestran los casos para diferentes valores de  $U_{eff}^{Fe}$ .

$n_{Fe}^{\alpha}$ , debido a que ahora el electrón sufre también una repulsión de los sitios de  $Mo$ , por lo que las interacciones tienden a contrarrestarse y prevalece la valencia 2,5+.

Por otro lado, como se observa en la figura 6.6, cuando  $U_{eff}^{Mo} > 0$ , conforme mayor es  $U_{eff}^{Fe}$  el valor de  $n_{Mo}^{\beta}$  es más grande debido a que la repulsión en los sitios de  $Fe$  es cada vez mayor, por tanto la valencia en los sitios de  $Mo$  va de 5,5+ a 5+. Conforme  $U_{eff}^{Mo}$  aumenta, se tiene que  $n_{Mo}^{\beta}$  disminuye y así prevalece la valencia 5,5+.

De las figuras 6.5 y 6.6 se observa que, para el caso especial en que  $U_{eff}^{Mo} = 0$  y para cualquier valor de  $U_{eff}^{Fe}$ , tenemos que  $n_{Fe}^{\alpha} = n_{Mo}^{\beta} = 0,5$ , debido a que, como ya se explicó anteriormente, el electrón permanecerá en el sitio de  $Mo$  donde consideramos que está inicialmente,

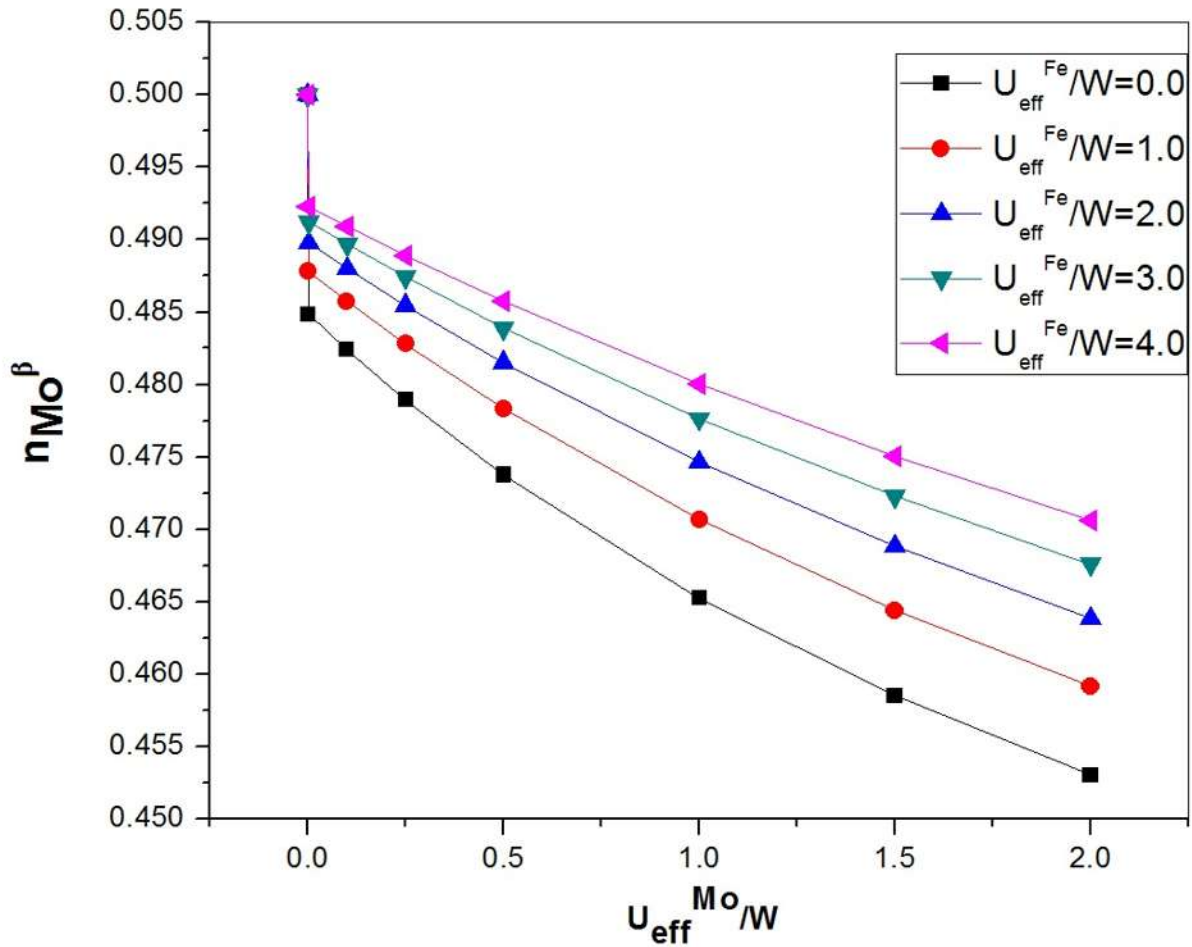


Figura 6.6: Número de electrones de conducción en los sitios de  $Mo$  variando  $U_{eff}^{Mo}$ . Se muestran los casos para diferentes valores de  $U_{eff}^{Fe}$ .

así las valencias permanecerán como estaban inicialmente consideradas. Lo interesante se observa cuando se tiene un valor de  $U_{eff}^{Mo} \neq 0$ . En este caso, por más pequeño que sea dicho potencial efectivo, ocurre un *desdoblamiento* de los números de electrones de conducción para los distintos valores de  $U_{eff}^{Fe}$ . Esto se entiende debido al hecho de que en cuanto se tiene un valor positivo de  $U_{eff}^{Mo}$  entra a consideración la correlación electrónica en este sitio, por lo que se tiene un salto debido al término de la energía de intercambio  $J = W/6$  que viene de la ecuación (6.5).

Se puede concluir que el efecto de correlación electrónica en los sitios de  $Mo$ , aunque no influye tanto como en los sitios de  $Fe$ , también es importante en el comportamiento de las propiedades electrónicas del sistema SFMO, lo cual concuerda con resultados obtenidos



anteriormente [68].

Para los casos con acoplamiento ferromagnético ( $m=1$ ), se encontró que el número de electrones de conducción  $n_{Fe}^{\alpha}$  y  $n_{Mo}^{\beta}$  permanece inalterado, por lo que las valencias para el  $Fe$  y  $Mo$  permanecen con los valores mixtos 2,5+ y 5,5+ respectivamente.

# Capítulo 7

## Conclusiones

Las conclusiones a las que se ha llegado a partir de los resultados de este trabajo son las siguientes:

- La densidad de estados electrónicos sufre corrimientos considerables bajo la variación de  $U_{eff}^{Fe}$ , mientras que para variaciones en  $U_{eff}^{Mo}$  los cambios son muy pequeños.
- Cuando tenemos  $U_{eff}^{Mo}$  pequeño y además  $U_{eff}^{Fe}$  grandes la valencia para el  $Fe \rightarrow 3+$  y para el  $Mo \rightarrow 5+$ .
- Por otro lado, cuando  $U_{eff}^{Fe}$  es pequeño y además  $U_{eff}^{Mo}$  es grande la valencia para el  $Fe \rightarrow 2+$  y para el  $Mo \rightarrow 6+$ .
- Para  $U_{eff}^{Fe}$  y  $U_{eff}^{Mo}$  grandes los efectos de repulsión en cada ión se contrarrestan, por lo que las valencias permanecen con sus valores 2,5+ y 5,5+ respectivamente.
- En el caso especial, cuando  $U_{eff}^{Mo} = 0$ , las valencias permanecen inalteradas. Para  $U_{eff}^{Mo} > 0$  la correlación electrónica entra en consideración y esto propicia un salto en las valencias para ambos casos.
- Para el caso ferromagnético el número de electrones de conducción no sufren ningún cambio bajo la variación de los potenciales, por lo tanto, tampoco lo hacen las valencias.
- Como conclusión general podemos decir que los efectos de la correlación electrónica son de gran importancia en las propiedades del sistema ferromagnético  $Sr_2FeMoO_6$ ,

obteniendo resultados diferentes para las valencias bajo distintos valores de correlación.

# Apéndice A

## Aproximación de Campo Medio. Derivación de las fórmulas 5.4 y 5.6

Consideremos el producto  $(n_{j\nu\sigma})(n_{j\nu'\sigma})$  donde  $n_j$  es el operador de ocupación del sitio  $n_j = c_j^\dagger c_j$ , siendo  $c_j^\dagger$  y  $c_j$  los operadores de creación y de aniquilación en el sitio  $j$ ; además los subíndices  $\nu$  y  $\nu'$  corresponden a los tres orbitales degenerados  $t_{2g}$ , y  $\sigma$  se refiere al espín. Desarrollándolo tenemos:

$$\begin{aligned}(n_{j\nu\sigma})(n_{j\nu'\sigma}) &= [\langle n_{j\nu\sigma} \rangle + (n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle)] [\langle n_{j\nu'\sigma} \rangle + (n_{j\nu'\sigma} - \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle)] \\ &= \langle n_{j\nu\sigma} \rangle \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle + \langle n_{j\nu\sigma} \rangle (n_{j\nu'\sigma} - \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle) + (n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle) \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle \\ &\quad + (n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle) (n_{j\nu'\sigma} - \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle) \\ &= \langle n_{j\nu\sigma} \rangle n_{j\nu'\sigma} + n_{j\nu\sigma} \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle + (n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle) (n_{j\nu'\sigma} - \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle) \\ &\approx \langle n_{j\nu\sigma} \rangle n_{j\nu'\sigma} + n_{j\nu\sigma} \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle, \tag{A.1}\end{aligned}$$

el símbolo  $\langle \rangle$  se refiere al valor medio. La expresión a la que se llega se conoce como *aproximación de campo medio*, en donde se ha supuesto:

$$(n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle) (n_{j\nu'\sigma} - \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle) \approx 0. \tag{A.2}$$

En nuestro caso, utilizaremos dicha aproximación para calcular los hamiltonianos que contienen los términos de correlación en los sitios de *Fe* y *Mo* respectivamente, y así poder encontrar una aproximación para las energías de los electrones en cada sitio.

Para el caso de los sitios de  $Fe$  tenemos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c^{Fe} &= (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma} \\
 &= (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{j,\sigma} (n_{j1\sigma} n_{j2\sigma} + n_{j1\sigma} n_{j3\sigma} + n_{j2\sigma} n_{j3\sigma}) \\
 &\approx (U^{Fe} - J^{Fe}) \left\{ \sum_{j,\sigma} \left[ \langle n_{j1\sigma} \rangle n_{j2\sigma} + \langle n_{j1\sigma} \rangle n_{j3\sigma} + \langle n_{j2\sigma} \rangle n_{j3\sigma} + \langle n_{j2\sigma} \rangle n_{j1\sigma} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \langle n_{j3\sigma} \rangle n_{j1\sigma} + \langle n_{j3\sigma} \rangle n_{j2\sigma} \right] - \sum_{j,\sigma} \left[ \langle n_{j1\sigma} \rangle \langle n_{j2\sigma} \rangle + \langle n_{j1\sigma} \rangle \langle n_{j3\sigma} \rangle + \langle n_{j2\sigma} \rangle \langle n_{j3\sigma} \rangle \right] \right\} \\
 &= (U^{Fe} - J^{Fe}) \left\{ \sum_{j,\sigma} \left[ \frac{2}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle (n_{j1\sigma} + n_{j2\sigma} + n_{j3\sigma}) \right] - \left[ \frac{1}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle (\langle n_{j1\sigma} \rangle + \langle n_{j2\sigma} \rangle + \langle n_{j3\sigma} \rangle) \right] \right\} \\
 &= \frac{2}{3} (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \frac{1}{3} (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle^2, \tag{A.3}
 \end{aligned}$$

donde se utilizó que  $\langle n_{j\nu\sigma} \rangle = \frac{\langle n_{j\sigma} \rangle}{3}$ , donde  $\nu = 1, 2, 3$ , esto debido a la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$ . Además, tomando

$$U_{eff}^{Fe} = U^{Fe} - J^{Fe}, \tag{A.4}$$

tenemos que la ecuación (A.3) se escribe como:

$$\hat{H}_c^{Fe} \approx \frac{2}{3} U_{eff}^{Fe} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \frac{1}{3} U_{eff}^{Fe} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle^2. \tag{A.5}$$

En el caso de los sitios de  $Mo$  tenemos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c^{Mo} &= (U^{Mo} + 2J^{Mo}) \sum_{j,\nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} + U^{Mo} \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu'\downarrow} \\
 &\quad + (U^{Mo} - J^{Mo}) \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma}. \tag{A.6}
 \end{aligned}$$

A continuación se desarrollan de manera independiente las sumatorias inmersas en cada uno de los tres términos en el lado derecho de la ecuación (A.6).

Para la sumatoria del primer término de (A.6) tenemos:

$$\begin{aligned}
\sum_{j,\nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} &\approx \sum_{j,\nu} \left( \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle n_{j\nu\downarrow} + \langle n_{j\nu\downarrow} \rangle n_{j\nu\uparrow} - \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle \langle n_{j\nu\downarrow} \rangle \right) \\
&= \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,\nu,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_{j,\nu} \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle \langle n_{j\nu\downarrow} \rangle \\
&= \sum_{j,\sigma} \left[ \langle n_{j,1,-\sigma} \rangle n_{j1\sigma} + \langle n_{j,2,-\sigma} \rangle n_{j2\sigma} + \langle n_{j,3,-\sigma} \rangle n_{j3\sigma} \right] \\
&\quad - \sum_j \left[ \langle n_{j1\uparrow} \rangle \langle n_{j1\downarrow} \rangle + \langle n_{j2\uparrow} \rangle \langle n_{j2\downarrow} \rangle + \langle n_{j3\uparrow} \rangle \langle n_{j3\downarrow} \rangle \right] \\
&= \sum_{j,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j,-\sigma} \rangle (n_{j1\sigma} + n_{j2\sigma} + n_{j3\sigma}) - \sum_j \frac{1}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle (\langle n_{j1\downarrow} \rangle + \langle n_{j2\downarrow} \rangle + \langle n_{j3\downarrow} \rangle) \\
&= \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{1}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle. \tag{A.7}
\end{aligned}$$

Para la sumatoria del segundo término de (A.6):

$$\begin{aligned}
\sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu'\downarrow} &\approx \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu} \left( \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle n_{j\nu'\downarrow} + \langle n_{j\nu'\downarrow} \rangle n_{j\nu\uparrow} - \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle \langle n_{j\nu'\downarrow} \rangle \right) \\
&= \sum_j \left[ \left( \langle n_{j1\uparrow} \rangle n_{j2\downarrow} + \langle n_{j1\uparrow} \rangle n_{j3\downarrow} + \langle n_{j2\uparrow} \rangle n_{j1\downarrow} + \langle n_{j2\uparrow} \rangle n_{j3\downarrow} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \langle n_{j3\uparrow} \rangle n_{j1\downarrow} + \langle n_{j3\uparrow} \rangle n_{j2\downarrow} + \langle n_{j2\downarrow} \rangle n_{j1\uparrow} + \langle n_{j3\downarrow} \rangle n_{j1\uparrow} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \langle n_{j1\downarrow} \rangle n_{j2\uparrow} + \langle n_{j3\downarrow} \rangle n_{j2\uparrow} + \langle n_{j1\downarrow} \rangle n_{j3\uparrow} + \langle n_{j2\downarrow} \rangle n_{j3\uparrow} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left( \langle n_{j1\uparrow} \rangle \langle n_{j2\downarrow} \rangle + \langle n_{j1\uparrow} \rangle \langle n_{j3\downarrow} \rangle + \langle n_{j2\uparrow} \rangle \langle n_{j1\downarrow} \rangle \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \langle n_{j2\uparrow} \rangle \langle n_{j3\downarrow} \rangle + \langle n_{j3\uparrow} \rangle \langle n_{j1\downarrow} \rangle + \langle n_{j3\uparrow} \rangle \langle n_{j2\downarrow} \rangle \right) \right] \\
&= \sum_j \frac{2}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle (n_{j1\downarrow} + n_{j2\downarrow} + n_{j3\downarrow}) + \sum_j \frac{2}{3} \langle n_{j\downarrow} \rangle (n_{j1\uparrow} + n_{j2\uparrow} + n_{j3\uparrow}) \\
&\quad - \sum_j \frac{2}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle (\langle n_{j1\downarrow} \rangle + \langle n_{j2\downarrow} \rangle + \langle n_{j3\downarrow} \rangle) \\
&= \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{2}{3} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{2}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle. \tag{A.8}
\end{aligned}$$

Para la sumatoria del tercer término de (A.6):

$$\begin{aligned}
 \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma} &\approx \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} \left( \langle n_{j\nu\sigma} \rangle n_{j\nu'\sigma} + \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle \right) \\
 &= \sum_{j,\sigma} \left[ \left( \langle n_{j1\sigma} \rangle n_{j2\sigma} + \langle n_{j2\sigma} \rangle n_{j1\sigma} + \langle n_{j1\sigma} \rangle n_{j3\sigma} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \langle n_{j3\sigma} \rangle n_{j1\sigma} + \langle n_{j2\sigma} \rangle n_{j3\sigma} + \langle n_{j3\sigma} \rangle n_{j2\sigma} \right) \right. \\
 &\quad \left. - \left( \langle n_{j1\sigma} \rangle \langle n_{j2\sigma} \rangle + \langle n_{j1\sigma} \rangle \langle n_{j3\sigma} \rangle + \langle n_{j2\sigma} \rangle \langle n_{j3\sigma} \rangle \right) \right] \\
 &= \sum_{j,\sigma} \frac{2}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle \left( n_{j1\sigma} + n_{j2\sigma} + n_{j3\sigma} \right) - \sum_{j,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle \left( \langle n_{j1\sigma} \rangle + \langle n_{j2\sigma} \rangle + \langle n_{j3\sigma} \rangle \right) \\
 &= \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{2}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_{j,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle^2. \tag{A.9}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, sustituyendo las ecuaciones (A.7 - A.9) en (A.6) tenemos para el  $M_o$ :

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c^{M_o} &\approx (U^{M_o} + 2J^{M_o}) \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{1}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle \right] \\
 &\quad + U^{M_o} \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{2}{3} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{2}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle \right] \\
 &\quad + (U^{M_o} - J^{M_o}) \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \frac{2}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_{j,\sigma} \frac{1}{3} \langle n_{j\sigma} \rangle^2 \right]. \tag{A.10}
 \end{aligned}$$

Finalmente, reagrupando términos y utilizando la expresión para  $U_{eff}^{M_o}$ , obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_c^{M_o} &\approx \left( U^{M_o} + \frac{2}{3} J^{M_o} \right) \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \sum_j \frac{1}{3} \langle n_{j\uparrow} \rangle \langle n_{j\downarrow} \rangle \right] \\
 &\quad + U_{eff}^{M_o} \left[ \frac{2}{3} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle n_{j\nu\sigma} - \frac{1}{3} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j\sigma} \rangle^2 \right]. \tag{A.11}
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones (A.5) y (A.11) son las expresiones utilizadas en las ecuaciones (5.4) y (5.6) del capítulo cinco, respectivamente.

# Bibliografía

- [1] S. A. WOLF,<sup>1</sup> D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA, D. M. TREGER, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science, **294**, 1489 (2001)
- [2] G.C. LOMBARDI AND G.E. BIANCHI, *Spintronics: Materials, Applications and Devices*, Nova Science Publishers Inc., New York (2009).
- [3] Y.B. XU AND S.M. THOMSON, *Spintronic Materials and Technology*, Tylor & Francis Group, New York (2007).
- [4] CLAUDIA FELSER, GERHARD H. FECHER, *Spintronics: From materials to devices*, Springer, Berlín Heidelberg (2013).
- [5] W. THOMSON, *On the electro-dynamic qualities of metals: effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and iron*, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **8**, 546 (1857).
- [6] M.N. BAIBICH, J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, AND J. CHAZELAS, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [7] G. BINASCH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH AND W. ZINN, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).



- 
- [8] R.E. CAMLEY AND J. BARNAS, *Theory of Giant Magnetoresistance Effects in Magnetic Layered Structures with Antiferromagnetic Coupling*, Phys. Rev. Lett. **63**, 664 (1989).
- [9] R. VON HELMOLT, J. WECKER, B. HOLZAPFEL, L. SCHULTZ AND K. SAMWER, *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [10] S. JIN, T.H. TIEFEL, M. MCCORMACK, R.A. FASTNACHT, R. RAMESH AND L.H. CHEN, *Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films*, Science **264**, 413 (1994).
- [11] J. FONTCUBERTA, B. MARTÍNEZ, A. SEFFAR, S. PIÑOL, J. L. GARCÍA-MUÑOZ, AND X. OBRADORS, *Colossal Magnetoresistance of Ferromagnetic Manganites: Structural Tuning and Mechanisms*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1122 (1996).
- [12] E.L. NAGAEV, *Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors*, Physics Reports **346**, 387-531 (2001).
- [13] A. G. VOLKOV AND A. A. POVZNER, *Anomalous Influence of an External Magnetic Field on Spin Fluctuations in Magnetic Semiconductors with Strong  $p-d$  Hybridization and the Colossal Magnetoresistance Effect*, Physics of the Solid State, **54**, 2351 (2012).
- [14] J. INOUE AND S. MAEKAWA, *Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films*, Phys. Rev. B **53**, 927 (1996).
- [15] J.S. MOODERA, J. NASSAR, G. MATHON, *Spin-Tunneling in ferromagnetic junctions*, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 381 (1999).
- [16] S.S.P. PARKIN, C. KAISER, A. PANCHULA, P.M. RICE, B. HUGHES, M. SAMANT AND S.H. YANG, *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with  $MgO(100)$  tunnel barriers*, Nat. Mater. **3**, 862 (2004).

- [17] S. YUASA, T. NAGAHAMA, A. FUKUSHIMA, Y. SUZUKI AND K. ANDO, *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*, Nat. Mater. **3**, 868 (2004).
- [18] R.A. DE GROOT AND F.M. MUELLER, *New class of materials: half-metallic ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [19] J.M.D. COEY AND C.L. CHIEN, *Half-Metallic Ferromagnetic Oxides*, MRS Bulletin **28**, 720 (2003).
- [20] A.M. HAGHIRI-GOSNET, T. ARNAL, R. SOULIMANE, M. KOUBAA AND J.P. RENARD, *Spintronics: perspectives for the half-metallic oxides*, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, 1392 (2004).
- [21] W.E. PICKETT, *Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets*, Phys. Rev. B **57**, 10613 (1998).
- [22] J.H. PARK, E. VESCOVO, H.J. KIM, C. KWON, R. RAMESH AND T. VENKATESAN, *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*, Nature **392**, 794 (1998).
- [23] D. SERRATE, J.M. DE TERESA AND M.R. IBARRA, *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*, J. Phys. Condens. Matter **19**, 023201 (2007).
- [24] M. MUSA SAAD H.-E, N. RAMMEH, *Crystal structure, electronic and magnetic properties of double perovskite  $Ba_2FeWO_6$ : A combined experimental-theoretical study*, Physica B: Condensed Matter, **481**, 217-223 (2016).
- [25] GUOYAN HUO, SHUANG LIU, YE WANG, YUPING WANG, *Large magnetoresistance, structure and magnetic properties of the double perovskite  $LaKFe_{1,2}Mo_{0,8}O_6$  compound*, Journal of Alloys and Compounds, **428**, L1-L3, (2007).
- [26] M. AREJDAL, L. BAHMAD, A. ABBASSI, A. BENYOUSSEF, *Magnetic properties of the double perovskite  $Ba_2NiUO_6$* , Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, **437**, 375-381, (2015).

- [27] J.B. YANG, J. KIM, Y.S. WOO, C.S. KIM, B.W. LEE, *Magnetoresistance in double perovskites  $Ba_{2-x}La_xFeMoO_6$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **310**, 2, e664-e665, (2007).
- [28] K.I. KOBAYASHI, T. KIMURA, H. SAWADA, K. TERAKURA, Y. TOKURA, *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double perovskite structure*, Nature **395**, 677 (1998).
- [29] T. R. MCGUIRE AND R. I. POTTER, *Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys*, IEEE Transactions on Magnetics **MAG-11**, 1018 (1975).
- [30] J. NICKEL, *Magnetoresistance Overview*, HPL ,90-95, (1995).
- [31] S.A. WOLF, D.D. AWSCHALOM, R.A. BUHRMAN, J.M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M.L. ROUKES, A.Y. CHITCHELKANOVA, D.M. TREGER, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science, Magnetism and Materials **294**, 1488 (2001).
- [32] X. FENG, G. LIU, Q. HUANG, G. RAO , *Influence of annealing treatment on structural and magnetic properties of double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$* , Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, **16**, 122-126 (2006).
- [33] E.N. ECONOMOU, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin (2006).
- [34] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOE, *Quantum mechanics*, Wiley, New York, (1977).
- [35] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc., 8th ed., New York (2004).
- [36] N.W. ASHCROFT AND N.D. MERMIN, *Solid State Physics*, Sounders College (1976).
- [37] W. NOLTING, A. RAMAKANTH, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer, New York, (2009).

- [38] N.F. MOTT, *The basis of electron theory of metals, with special reference to the transition metals*, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949).
- [39] E. ISING, *Beitrag zur theorie des ferromagnetismus*, Zeits. Phys. **49**, 619 (1928).
- [40] W. HEITLER AND F. LONDON, *Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik*, Zeits. Phys. **31**, 253 (1925).
- [41] W. HEISENBERG, *Zur theorie des ferromagnetismus*, Zeits. Phys. **49**, 619 (1928).
- [42] M.A. RUDERMANN AND C. KITTEL, *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons*, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [43] T. KASUYA, *A theory of metallic ferro and antiferromagnetism on Zener's model*, Prog. Theoret. Phys. **16**, 45 (1956).
- [44] K. YOSIDA, *Magnetic properties of Cu-Mn alloys*, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [45] H.A. KRAMER, *L'interaction entre les atomes Magnétogènes dans un cristal paramagnétique*, Physica **1**, 182 (1934).
- [46] P.W. ANDERSON, *Antiferromagnetism. Theory of super exchange interaction*, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- [47] J.B. GOODENOUGH, *Theory of the Role of Covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]*, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [48] J.B. GOODENOUGH, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\lambda}$* , J. Phys. Chem. Sol. **6**, 287 (1958).
- [49] J. KANAMORI, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 87 (1959).
- [50] P.G. DE GENNES, *Effects of double exchange in magnetic crystals*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

- [51] C. ZENER, *Interaction between the d shells in the transition metals*, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [52] F. HUND, *Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente Scandium bis Nickel*, Zeits. Phys. **33**, 345 (1925).
- [53] P.W. ANDERSON AND H. HASEGAWA, *Considerations on double exchange*, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [54] J. HUBBARD, (I) *Electron correlations in narrow energy bands*, Proc. Roy. Soc. **276**, 238 (1963).
- [55] J. HUBBARD, (II) *Electron correlations in narrow energy bands: The degenerate band case*, Proc. Roy. Soc. **277**, 237 (1964).
- [56] J. HUBBARD, (III) *Electron correlations in narrow energy bands: An improved solution*, Proc. Roy. Soc. **281**, 401 (1965).
- [57] O. NAVARRO Y CH. WANG, *Apareamiento electrónico en el hamiltoniano de Hubbard extendido*, Rev. Mex. Fís., **38**, 553 (1992).
- [58] N.F. MOTT, *Metal-insulator transition*, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
- [59] N.F. MOTT, *Metal-insulator transitions*, Taylor & Francis Ltd., London; New York, 2ed. (1990).
- [60] F. ESTRADA, H. NOVEROLA, J.R. SUÁREZ, O. NAVARRO AND M. AVIGNON, *Theoretical calculations of valence states in Fe-Mo compounds*, Journal of Physics: Conference Series **480**, 012006 (2014).
- [61] B. AGUILAR, O. NAVARRO, M. AVIGNON, *Spin polarization in ordered and disordered double-perovskites*, Microelectronics Journal **39**, 560-562 (2008).
- [62] D.D. SARMA AND S. RAY, *Properties of a new magnetic material: Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>*, Proc. Indian Acad. Sci. **113**, 515 (2001).

- [63] O. NAVARRO, E. CARVAJAL, B. AGUILAR AND M. AVIGNON, *Ferromagnetic-antiferromagnetic transition in double perovskites  $Sr_2FeMoO_6$* , Physica B **384**, 110 (2006).
- [64] M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, J.L. MARTÍNEZ, M.J. MARTÍNEZ-LOPE, M.T. CASAIS AND J.A. ALONSO, *Finding universal correlations between cationic disorder and low field magnetoresistance in FeMo double perovskite series  $Sr_2FeMoO_6$* , Phys. Rev. Lett. **86**, 2443 (2001).
- [65] D. SÁNCHEZ, J.A. ALONSO, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, M.J. MARTÍNEZ-LOPE, J.L. MARTÍNEZ AND ANDERS MELLEGARD, *Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered  $Sr_2FeMoO_6$  double perovskites*, Phys. Rev. B **65**, 104426 (2002).
- [66] A.S. OGALE, S.B. OGALE, R. RAMESH, AND T. VENKATESAN, *Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite  $Sr_2FeMoO_6$ : Monte Carlo simulation study*, Appl. Phys. Lett. **75**, 537 (1999).
- [67] J.R. SUÁREZ, F. ESTRADA, O. NAVARRO, M. AVIGNON, *Magnetic properties of the ordered and disordered double perovskite  $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$  ( $-1 \leq x \leq 1/3$ )*, Eur. Phys. J. B **84**, 53-58 (2011).
- [68] B. AGUILAR, O. NAVARRO AND M. AVIGNON, *Effect of cationic disorder on the spin polarization in FeMo double perovskites*, Eur. Phys. Lett., **88**, 67003 (2009).
- [69] D. TOPWAL, D.D. SARMA, H. KATO, Y. TOKURA, AND M. AVIGNON, *Structural and magnetic properties of  $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$  ( $-1 \leq x \leq 0,25$ )*, Phys. Rev. B **73**, 94419 (2006).
- [70] J. LINDEN, T. YAMAMOTO, T.A. KARPPINEN, H. YAMAUCHI AND T. PIETARI, *Evidence for valence fluctuation of Fe in  $Sr_2(FeMo)O_{6-\omega}$* , Appl. Phys. Lett. **76**, 2925 (2000).

- [71] D.D. SARMA, E.V. SAMPATHKUMARAN, S. RAY, R. NAGARAJAN, S. MAJUMDAR, A. KUMAR, G. NALINI AND T.N. GURURAO, *Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide,  $Sr_2FeMoO_6$* , Solid State Commun. **114**, 465 (2000).
- [72] S. NAKAYAMA, T. NAKAGAWA AND S. NOMURA, *Neutron diffraction study of  $Sr_2(FeMo)O_6$* , J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 219 (1968).
- [73] T. NAKAGAWA, K. YOSHIKAWA AND S. NOMURA, *Electrical properties and Mössbauer effect in the system  $Sr_2(FeMo_xW_{1-x})O_6$* , J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 880 (1969).
- [74] T. NAKAGAWA, *Magnetic and electrical properties of ordered perovskite  $Sr_2(FeMo)O_6$  and its related compounds*, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 806 (1968).
- [75] O. CHMAISSEM, R. KRUK, B. DABROWSKI, D.E. BROWN, X. XIONG, S. KOLESNIK, J.D. JORGENSEN AND C.W. KIMBALL, *Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of  $Sr_2FeMoO_6$* , Phys. Rev. B **62**, 14197 (2000).
- [76] J.M. GRENECHE, M. VENKATESAN, R. SURYANARAYANAN AND J.M.D. COEY, *Mössbauer spectrometry of  $A_2FeMoO_6$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ): Search for antiphase domains*, Phys. Rev. B **63**, 174403 (2001).
- [77] M. VENKATESAN, M. GRAFOUTE, A.P. DOUVALIS, J.M. GRENECHE, R. SURYANARAYANAN AND J.M.D. COEY, *Mössbauer studies of  $Sr_2FeMoO_6$  and related compounds*, J. Magn. Mater. **242-245**, 744 (2002).
- [78] LL. BALCELLS, J. NAVARRO, M. BIBES, A. ROIG, B. MARTÍNEZ AND J. FONTCUBERTA, *Cationic ordering control of magnetization in  $Sr_2FeMoO_6$  double perovskite*, Appl. Phys. Lett. **78**, 14197 (2001).
- [79] M.S. MORENO, J.E. GAYONE, M. ABBATE, A. CANEIRO, D. NIEBIESKIKWIAT, R.D. SÁNCHEZ, A. DE SIERVO, R. LANDERS AND G. ZAMPIERI, *Fe and Mo Valences in  $Sr_2FeMoO_6$* , Solid State Commun. **120**, 161 (2001).

- [80] Y. TOMIOKA, T. OKUDA, Y. OKIMOTO, R. KUMAI, K.I. KOBAYASHI AND Y. TOKURA, *Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$* , Phys. Rev. B **61**, 422 (2000).
- [81] HUA WU, *Electronic structure study of double perovskites  $A_2FeReO_6$  ( $A = Ba, Sr, Ca$ ) and  $Sr_2MMoO_6$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co$ ) by LSDA and LSDA+U*, Phys. Rev. B **64**, 125126 (2001).
- [82] X.F. ZHU, Q.F. LI, AND L.F. CHEN, *First-principles study of the electronic and magnetic properties of  $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$* , J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 075218 (2008).
- [83] D.D. SARMA, PRIYA MAHADEVAN, T. SAHA-DASGUPTA, SUGATA RAY, AND ASHWANI KUMAR, *Electronic Structure of  $Sr_2FeMoO_6$* , Phys. Rev. Lett., **85**, 2549 (2000).