



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

---

*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas  
"Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez"*

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

## CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE CURIE EN SISTEMAS FERROMAGNÉTICOS MEDIO-METÁLICOS

### TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

PRESENTA

LCFM. ERIC JOVANI GUZMÁN ORTIZ

ASESOR DE TESIS

DOCTOR EN CIENCIAS  
ORACIO NAVARRO CHÁVEZ

Morelia, Mich., Agosto de 2015.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Formalismo</b>	<b>5</b>
1.1. Funciones de Green independientes del tiempo . . . . .	5
1.2. Expansión de perturbaciones renormalizada . . . . .	11
1.2.1. Red de Bethe . . . . .	16
1.3. Hamiltoniano de amarre fuerte . . . . .	19
1.4. Correlación electrónica . . . . .	22
1.4.1. Modelo de Hubbard . . . . .	23
1.4.2. Mecanismos de Intercambio . . . . .	24
1.5. Termodinámica . . . . .	30
1.5.1. Densidad de estados . . . . .	30
1.5.2. Magnetización . . . . .	31
1.5.3. Cálculo de la temperatura de Curie . . . . .	33
<b>2. Modelo electrónico</b>	<b>35</b>
2.1. Perovskitas . . . . .	35
2.2. Propiedades de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	37
2.3. Densidad de estados del sistema SFMO: caso ordenado . . . . .	42

2.4. Correlación electrónica en el sistema SFMO . . . . .	48
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>53</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>

# Resumen

En 1998, Kobayashi y sus colaboradores encontraron que el compuesto ferromagnético  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , el cual presenta una estructura de doble perovskita, exhibe una alta temperatura de Curie ( $T_C$ ) de aproximadamente 415K; además, de una sustancial magnetorresistencia gigante a baja intensidad del campo magnético ( $H < 1\text{T}$ ). A partir de este descubrimiento, la búsqueda y el estudio de materiales ferromagnéticos medio-metálicos con estructura de doble perovskita se intensificó, motivado principalmente por las potenciales aplicaciones en la espintrónica. En este trabajo se propone un modelo electrónico que incluye la correlación entre los electrones itinerantes y los iones de la red mediante el hamiltoniano de Hubbard. Se utilizó el formalismo de las funciones de Green y la expansión de perturbaciones renormalizada aplicada a una red de Bethe totalmente ordenada. Se encontró la densidad de estados para distintos valores de la magnetización. Además, se calculó y analizó la  $T_C$  en función del llenado de banda  $n$  y la energía de transferencia de carga  $\Delta_0$ .

Palabras clave: Temperatura, Curie, Ferromagnético, Medio-metálico, Correlación,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , Espintrónica.



# Abstract

In 1998, Kobayashi et al. found that the ferromagnetic half-metallic compound  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , which has double perovskite structure, shows a high Curie temperature ( $T_C \approx 415\text{K}$ ) and a substantial giant magnetoresistance at low magnetic field intensities. These properties make this compound an excellent material for technological applications such as spintronics and magnetic devices, giving rise to a significant interest in the search and research of these materials. In this work, we consider an electronic model which includes the electron correlation effect between the localized Fe-ions and the itinerant electrons through the Hubbard model. We use the Green's functions formalism and the renormalized perturbation expansion technique, applied to a fully ordered Bethe lattice. We find the density of states for different values of the magnetization. In addition, we calculate  $T_C$  as function of the filling band  $n$  and the charge transfer energy  $\Delta_0$ .





# Introducción

Desde su origen, la electrónica convencional ha usado la carga eléctrica para codificar los datos informáticos basados en un sistema binario de unos y ceros (bits), dependiendo de si los electrones circulan o no dentro del material. Actualmente, el transistor es el dispositivo encargado de conmutar esta corriente eléctrica; además, es el elemento principal del que están hechos los circuitos integrados. Desde su aparición, los circuitos integrados fueron aumentando sus capacidades duplicando el número de transistores empaquetados en un mismo chip de silicio cada 24 meses, según lo había predicho la Ley de Moore en 1975, volviéndose tan complejos y avanzados que las conexiones se han reducido a escalas micrométricas. Aunque esta evolución continúa, esta ley predice que para finales de esta década esta reducción ya no podrá aumentar, por lo que los investigadores están buscando nuevas alternativas para mejorar las características y propiedades físicas para el almacenamiento y la transferencia de la información.

Una alternativa a esta limitante tecnológica es poder explotar, dentro del mismo transporte electrónico, los estados del espín como una representación binaria, los llamados *qubits* o *bits cuánticos*, permitiendo que se transmita mucho más información. Con esta idea nace una nueva rama dentro de la física de la materia condensada denominada *espintrónica* [1–5]. El objetivo principal de la espintrónica es poder construir dispositivos que dispongan de un sistema que pueda generar y mantener una corriente de electrones con espines polarizados (generación y transporte de datos) y de otro sistema que sea sensible a esa polarización (lectura de los datos). Un paso más radical sería tener una unidad intermedia que realice algún tipo de procesamiento en la corriente de acuerdo con los estados de los espines, por lo tanto este fantástico fenómeno cuántico puede dar lugar

a una nueva generación de computadoras y dispositivos electro-espintrónicos con nuevas funcionalidades, iniciando la era de *computación cuántica*.

Uno de los principales fenómenos en que se basan algunos dispositivos espintrónicos es la *magnetorresistencia* (MR), descubierta por William Thomson en 1857 [6]. Este fenómeno es una propiedad que presentan ciertos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a la presencia de un campo magnético. Aunque desde un principio la mayor dificultad era que no se podía variar de manera significativa la resistencia eléctrica de un material, incluso en presencia de un campo magnético fuerte. El fenómeno tuvo grandes avances gracias al descubrimiento por parte de Peter Grünberg y Albert Fert de la magnetorresistencia gigante (GMR) [7, 8], este fenómeno decrece en gran medida la resistencia en respuesta al campo magnético aplicado. Este trabajo fue reconocido con el Premio Nobel de la Física en 2007. La GMR, además de tener muchas aplicaciones tecnológicas, como el funcionamiento de los discos duros actuales, sirvió de base para el descubrimiento de otros fenómenos similares tales como la magnetorresistencia colosal (CMR) [9–11] y la magnetorresistencia túnel (TMR) [12–14].

Desde la aparición del concepto de la espintrónica muchos materiales han sido investigados para sus aplicaciones en esta reciente rama de la física. En estos estudios los óxidos ferromagnéticos medio-metálicos fueron encontrados como una fuente de corrientes de electrones con espín polarizado [15, 16]. En particular, en los óxidos a base de manganeso con valencia mixta (manganitas  $\text{MnO}_n$ ) y con estructura tipo perovskita [17–20], se ha observado los fenómenos GMR y CMR. Sin embargo, en la mayoría de estos materiales, la alta polarización del espín desaparece a temperatura ambiente como consecuencia de su baja temperatura de Curie. Recientemente, la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO), un material que pertenece a esta familia de óxidos ferromagnéticos medio-metálicos, exhibió una alta temperatura de Curie  $T_c$  de entre 410 y 450K [21], lo cual le permite una completa polarización de espín al nivel de Fermi. Además, mostró una sustancial CMR para campo magnético bajos ( $< 1\text{T}$ ) de mayor intensidad comparada con las extensamente investigadas manganitas. Incluso a temperatura ambiente se presenta una fuerte MR [21] y una polarización de espín (alrededor de 60%), motivo por el cual es considerado

un compuesto prometedor con potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos.

En este trabajo se propone un modelo para estudiar las propiedades termodinámicas del sistema SFMO. En particular, se calculó la  $T_c$  en función del llenado de banda  $n$  y de la energía de la transferencia de carga  $\Delta_0$ . Esta tesis se estructura de la siguiente manera: en el primer capítulo introducimos y desarrollamos las herramientas matemáticas necesarias para un tratamiento formal y apropiado de un sistema mecánico cuántico, como lo es el sistema SFMO; tales herramientas nos servirán de base para la obtención de nuestros resultados. Posteriormente, nos adentramos en el estudio de los materiales ferromagnéticos, exponiendo el hamiltoniano de amarre fuerte (energía cinética), el modelo de Hubbard (correlación electrónica) y los mecanismos de intercambio, los cuales han sido propuestos para explicar el acoplamiento de los espines en estos materiales. En el segundo capítulo abordamos los compuestos con estructura de perovskita, exponiendo sus principales características cristalográficas junto con sus propiedades magnéticas y electrónicas, las cuales les han sido descubiertas, convirtiéndolos en materiales altamente estudiados por sus potenciales aplicaciones tecnológicas. En particular, exponemos en detalle la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , ya que éste es el compuesto ferromagnético que nos interesa estudiar. Así mismo, presentamos el modelo electrónico que hemos propuesto y las consideraciones físicas que adaptamos para estudiar el sistema SFMO. En el tercer capítulo recavamos todos los resultados obtenidos a lo largo de la tesis, donde hemos hecho un análisis profundo de las principales implicaciones que surgieron de nuestro modelo. En el último capítulo, presentamos las conclusiones a las que hemos llegado con los resultados de este trabajo.



# 1. Formalismo

En este capítulo introducimos las nociones y las técnicas matemáticas que utilizaremos para encarar adecuadamente los sistemas mecánico-cuánticos, con los cuales se pretende modelar los materiales con el fin de estudiar y analizar sus propiedades termodinámicas. En particular, en las primeras tres secciones, desarrollamos el formalismo de las funciones de Green empleando la notación de Dirac, así como la teoría de perturbaciones renormalizada aplicada sobre una red de Bethe para obtener la densidad de estados del sistema. En la siguiente sección exponemos el hamiltoniano de amarre fuerte (energía cinética) y discutimos el modelo de Hubbard (correlación electrónica) y los mecanismos de intercambio propuestos para explicar el acoplamiento de los espines en estos materiales. En la última sección, se aborda la termodinámica del sistema, donde nos hemos enfocado en calcular la temperatura de Curie a partir de la densidad de estados obtenida previamente.

## 1.1. Funciones de Green independientes del tiempo

En esta sección introducimos una técnica utilizada para resolver ecuaciones diferenciales. Esta técnica se basa en encontrar la función de Green asociada a la ecuación diferencial, para poder describir y visualizar las propiedades del sistema mediante esta función. En particular, la función de Green es útil ya que, además de encontrar la función que resuelve la ecuación, sirve para obtener la densidad de estados de un sistema termodinámico a través de la ecuación de Schrödinger.

Para describir la técnica comenzamos con una ecuación diferencial que tiene la sigui-

ente forma general

$$[z - L(\mathbf{r})] u(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.1)$$

sujeta a condiciones de frontera de  $\mathbf{r}$  sobre una superficie  $S$  del dominio  $\Omega$ . Suponemos que  $z$  es una variable compleja,  $f$  es una función dada y  $L$  es un operador lineal independiente del tiempo y hermítico ( $L = L^\dagger$ ), el cual posee un conjunto ortonormal y completo de eigenfunciones  $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ , es decir, un conjunto de funciones que cumplen con la ecuación

$$L(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.2)$$

donde  $\{\lambda_n\}$  es el conjunto de eigenvalores respectivos. Las eigenfunciones poseen la propiedad de ortogonalidad

$$\int_{\Omega} \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{nm} \quad . \quad (1.3)$$

Además por completés cumplen con la relación

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (1.4)$$

La función de Green,  $G$ , asociada a la ecuación diferencial (1.1) está definida como la solución de la ecuación diferencial no homogénea siguiente

$$[z - L(\mathbf{r})] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (1.5)$$

donde  $G$  satisface las condiciones de frontera al igual que la función  $u$ . A partir de esto es fácil mostrar que la solución de la ecuación (1.1) es

$$u(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)f(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' + \psi(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.6)$$

donde  $\psi$  es la solución general de la ecuación homogénea, la cual también estará sujeta a las condiciones de frontera ya mencionadas. Es importante notar que esta solución es válida siempre y cuando la función de Green esté bien definida, de otro modo se tendrá que buscar la forma de evitar las singularidades. Más adelante se verá que la función de Green no está bien definida precisamente en los eigenvalores  $\lambda_n$  del operador  $L$ .

Trabajar con las funciones de Green puede ser enormemente fácil si introducimos un espacio vectorial abstracto con una representación particular. Lo más conveniente es utilizar la notación bra-ket de Dirac, la cual tiene las siguientes relaciones importantes:

1.- Para las funciones de onda  $\psi$  y  $\phi$ ; y algún operador  $\hat{A}$  dado:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (1.7)$$

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^* \quad , \quad (1.8)$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (1.9)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad , \quad (1.10)$$

$$\int |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| d\mathbf{r} = \hat{\mathbb{I}} \quad , \quad (1.11)$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (1.12)$$

donde el ket  $|\mathbf{r}\rangle$  es el estado para una partícula que se encuentra completamente localizada en un punto  $\mathbf{r}$ .

2.- Para un operador  $\hat{L}$  lineal y hermítico, que posee un conjunto ortonormal y completo de eigenfunciones  $\{\psi_n(\mathbf{r}) \rightarrow |n\rangle\}$ :

$$\hat{L}|n\rangle = \lambda_n |n\rangle \quad , \quad (1.13)$$

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm} \quad , \quad (1.14)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \hat{\mathbb{I}} \quad . \quad (1.15)$$

3.- Para el operador  $L$  de la ecuación diferencial (1.1) y la función de Green asociada:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \equiv \langle \mathbf{r} | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle \quad (1.16)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') L(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | \hat{L} | \mathbf{r}' \rangle \quad (1.17)$$

$$(z - \hat{L}) \hat{G}(z) = \hat{\mathbb{I}} \quad . \quad (1.18)$$

Estas últimas ecuaciones están definidas por autoconsistencia con el problema, ya que

$$\begin{aligned}
L(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) &= \lambda_n\psi_n(\mathbf{r}) \\
&= \langle \mathbf{r} | \lambda_n | n \rangle \\
&= \langle \mathbf{r} | \hat{L} | n \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{L} \left( \int |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' \right) | n \rangle \\
&= \int \langle \mathbf{r} | \hat{L} | \mathbf{r}' \rangle \psi_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&\equiv \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') L(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad ,
\end{aligned}$$

y además

$$\langle \mathbf{r} | (z - \hat{L}) \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbb{I}} | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad ,$$

donde el término izquierdo de la ecuación se escribe como

$$\begin{aligned}
z\langle \mathbf{r} | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} | \hat{L} \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle &= zG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) - \langle \mathbf{r} | \hat{L} \left( \int |\mathbf{r}''\rangle \langle \mathbf{r}''| d\mathbf{r}'' \right) \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle \\
&= zG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) - \int \langle \mathbf{r} | \hat{L} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \hat{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{r}'' \\
&= zG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) - \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') L(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; z) d\mathbf{r}'' \\
&= [z - L(\mathbf{r})] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \quad ,
\end{aligned}$$

recuperando así la ecuación diferencial (1.5).

La utilidad de esta notación es que podemos encontrar la función de Green con un poco de manipulación algebraica. Partiendo de la ecuación (1.18), es fácil demostrar que el operador de Green  $\hat{G}$  corresponde al operador inverso dado por

$$\begin{aligned}
\hat{G}(z) &= (z - \hat{L})^{-1} = \sum_{j=0}^{\infty} \left( \frac{1}{z} \right)^{j+1} \hat{L}^j \\
&= \frac{1}{z} \hat{\mathbb{I}} + \frac{1}{z^2} \hat{L} + \frac{1}{z^3} \hat{L} \hat{L} + \dots \quad .
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Como comúnmente se hace dentro de la mecánica cuántica, este operador puede ser expresado en términos de las eigenfunciones de la siguiente forma

$$\hat{G}(z) = \sum_{n,m} G_{nm} |n\rangle \langle m| \quad , \tag{1.20}$$



donde

$$\begin{aligned}
G_{nm} &\equiv \langle n | \hat{G} | m \rangle \\
&= \langle n | \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \left( \frac{1}{z} \right)^{j+1} \hat{L}^j \right] | m \rangle \\
&= \langle n | \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \left( \frac{1}{z} \right)^{j+1} \lambda_m^j \right] | m \rangle \\
&= (z - \lambda_m)^{-1} \langle n | m \rangle \equiv \frac{1}{z - \lambda_m} \delta_{nm} .
\end{aligned} \tag{1.21}$$

Entonces obtendremos

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{z - \lambda_n} . \tag{1.22}$$

Por lo tanto, la función de Green (ver ecuación (1.16)) será:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r})}{z - \lambda_n} . \tag{1.23}$$

Es importante notar que debido a que el operador  $L$  es hermítico, todos sus eigenvalores  $\{\lambda_n\}$  son reales. Por lo tanto, si  $\text{Im}\{z\} \neq 0$ , entonces  $z \neq \{\lambda_n\}$ . Lo cual significa que  $G$  es una función analítica en todo el plano complejo, excepto en aquellos puntos sobre el eje real que corresponden a los eigenvalores de  $L$ .

Para tratar de evitar esas singularidades y tener bien definida la función de Green, podemos intentar trabajar a través de un procedimiento de límites. En el caso usual, donde los eigenestados asociados con el espectro continuo son propagados o extendidos (no decaen cuando  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ ), los límites laterales de  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm is)$  cuando  $s \rightarrow 0^+$  existen, pero son diferentes uno de otro. Entonces, definimos dos nuevas funciones de Green de la siguiente manera

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda + is) \tag{1.24}$$

y

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda - is) . \tag{1.25}$$

Dado que (ecuación (1.23))

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm is) = \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r})}{(\lambda \pm is) - \lambda_n} ,$$

implica que

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r})}{(\lambda - \lambda_n) \pm is} . \quad (1.26)$$

Usando la identidad compleja

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \left( \frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x) , \quad (1.27)$$

donde P simboliza el valor principal, tendremos que

$$\begin{aligned} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) &= \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) \left[ \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{1}{(\lambda - \lambda_n) \pm is} \right] \\ &= \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) \left[ P \left( \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \right) \mp i\pi\delta(\lambda - \lambda_n) \right] \\ &= P \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (1.28)$$

Si integramos los elementos de la diagonal tendremos

$$\begin{aligned} \int G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) d\mathbf{r} &= \int \langle \mathbf{r} | G^\pm(\lambda) | \mathbf{r} \rangle d\mathbf{r} \equiv \text{Tr}\{G^\pm(\lambda)\} \\ &= P \sum_n \frac{\int \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \int \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) . \end{aligned} \quad (1.29)$$

En forma general, la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés), por unidad de volumen, en el punto  $\mathbf{r}$  se define como

$$\rho(\mathbf{r}, \lambda) \equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)\psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) , \quad (1.30)$$

de modo que el número de estados en  $\lambda$  es

$$N(\lambda) = \int \rho(\mathbf{r}, \lambda) d\mathbf{r} . \quad (1.31)$$

Finalmente usando las ecuaciones (1.28) y (1.30) la DOS está dada como

$$\rho(\mathbf{r}, \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda)\} . \quad (1.32)$$

## 1.2. Expansión de perturbaciones renormalizada

En la física cuántica es difícil resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger para la mayoría de los hamiltonianos debido a su complejidad. Existen varias técnicas con las que se pueden obtener y visualizar, de forma aproximada, algunas propiedades y cualidades de sistemas muy particulares. En esta sección explicamos una de estas técnicas conocida como *Expansión de perturbaciones renormalizada* (RPE, por sus siglas en inglés) [22]. Esta técnica se utiliza para encontrar la función de Green asociada a un hamiltoniano del cual es difícil conocer *a priori* sus eigenfunciones y eigenvalores.

En esta técnica se considera el caso donde el hamiltoniano  $\hat{H}$  se puede separar en dos operadores: la parte no perturbada  $\hat{H}_0$  y la parte que corresponde a la perturbación  $\hat{H}_1$ , es decir,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad , \quad (1.33)$$

donde  $\hat{H}$  cumple con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\left[ E - \hat{H}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (1.34)$$

Suponemos implícitamente que los eigenvalores y las eigenfunciones del hamiltoniano  $\hat{H}_0$  se pueden obtener fácilmente, es decir,

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad . \quad (1.35)$$

En la sección anterior se encontró que la función de Green asociada a un operador de este tipo está dada por

$$\hat{G}_0(\omega) = (\omega - \hat{H}_0)^{-1} = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{\omega - \varepsilon_n} \quad , \quad (1.36)$$

con  $\omega = E + is \in \mathbb{C}$ .

Dado que la función de Green asociada a  $\hat{H}$  se determina a partir de la ecuación

$$\left[ \omega - \hat{H}(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (1.37)$$

entonces también  $\hat{G}$  tendrá la forma

$$\hat{G}(\omega) = (\omega - \hat{H})^{-1} . \quad (1.38)$$

Ahora procedemos a expandir esta función de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \hat{G} &= (\omega - \hat{H}_0 - \hat{H}_1)^{-1} \\ &= \left\{ (\omega - \hat{H}_0) \left[ \hat{\mathbb{I}} - (\omega - \hat{H}_0)^{-1} \hat{H}_1 \right] \right\}^{-1} = \left[ \hat{\mathbb{I}} - (\omega - \hat{H}_0)^{-1} \hat{H}_1 \right]^{-1} (\omega - \hat{H}_0)^{-1} \\ &= \left[ \hat{\mathbb{I}} - \hat{G}_0 \hat{H}_1 \right]^{-1} \hat{G}_0 \\ &= \left[ \sum_{j=0}^{\infty} \left( \hat{G}_0 \hat{H}_1 \right)^j \right] \hat{G}_0 = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 + \dots , \end{aligned} \quad (1.39)$$

donde hemos utilizado las ecuaciones (1.33) y (1.36). Usando la ecuación (1.16) y con un poco de álgebra, esta expansión la podemos reescribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) &= \langle \mathbf{l} | \hat{G} | \mathbf{m} \rangle \\ &= \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 \hat{H}_1 \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \dots \\ &= G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}) + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_1} |\mathbf{n}_1\rangle \langle \mathbf{n}_1| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_2} |\mathbf{n}_2\rangle \langle \mathbf{n}_2| \right] \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \\ &\quad + \langle \mathbf{l} | \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_1} |\mathbf{n}_1\rangle \langle \mathbf{n}_1| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_2} |\mathbf{n}_2\rangle \langle \mathbf{n}_2| \right] \hat{G}_0 \left[ \sum_{\mathbf{n}_3} |\mathbf{n}_3\rangle \langle \mathbf{n}_3| \right] \hat{H}_1 \left[ \sum_{\mathbf{n}_4} |\mathbf{n}_4\rangle \langle \mathbf{n}_4| \right] \hat{G}_0 | \mathbf{m} \rangle + \dots \\ &= G_0(\mathbf{l}, \mathbf{m}) + \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} G_0(\mathbf{l}, \mathbf{n}_1) \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle G_0(\mathbf{n}_2, \mathbf{m}) + \\ &\quad + \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4} G_0(\mathbf{l}, \mathbf{n}_1) \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle G_0(\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3) \langle \mathbf{n}_3 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_4 \rangle G_0(\mathbf{n}_4, \mathbf{m}) + \dots , \end{aligned} \quad (1.40)$$

donde hemos empleado el eigenket de sitio  $|\mathbf{R}\rangle$  ( $\mathbf{R}$  es un vector de la red) asociado a las funciones de Wannier.

Para obtener una mejor visión de la ecuación (1.40), consideremos el hamiltoniano de amarre fuerte (hamiltoniano que discutiremos en detalle más tarde) que modela de manera simple una red de iones de un cristal

$$\hat{H} = \sum_j \varepsilon_j |\mathbf{R}_j\rangle \langle \mathbf{R}_j| + \sum_{\langle i, j \rangle} V_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_j| ,$$

donde hemos definido

$$\hat{H}_0 \equiv \sum_j \varepsilon_j |\mathbf{R}_j\rangle \langle \mathbf{R}_j| \quad (1.41)$$

y

$$\hat{H}_1 \equiv \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_j| \quad (1.42)$$

Para  $\hat{H}_0$  tenemos que

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) &= \langle \mathbf{n}_1 | \hat{G}_0 | \mathbf{n}_2 \rangle = \langle \mathbf{n}_1 | \left( \sum_j \frac{|\mathbf{R}_j\rangle \langle \mathbf{R}_j|}{\omega - \varepsilon_j} \right) | \mathbf{n}_2 \rangle \\ &= \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{n}_1}} \delta_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} \\ &\equiv G_0(\mathbf{n}_1) \delta_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} \quad , \end{aligned} \quad (1.43)$$

mientras que para  $\hat{H}_1$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}_1 | \hat{H}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle &= \langle \mathbf{n}_1 | \left( \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_j| \right) | \mathbf{n}_2 \rangle \\ &= \langle \mathbf{n}_1 | V | \mathbf{n}_2 \rangle \\ &\equiv V_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} = \begin{cases} V & \text{si } \mathbf{n}_1 \text{ y } \mathbf{n}_2 \text{ son primeros vecinos} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad . \end{aligned} \quad (1.44)$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (1.40), ésta la podemos simplificar como sigue

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) &= G_0(\mathbf{l}) \delta_{\mathbf{l} \mathbf{m}} + G_0(\mathbf{l}) V_{\mathbf{l} \mathbf{m}} G_0(\mathbf{m}) + \sum_{\mathbf{n}_1} G_0(\mathbf{l}) V_{\mathbf{l} \mathbf{n}_1} G_0(\mathbf{n}_1) V_{\mathbf{n}_1 \mathbf{m}} G_0(\mathbf{m}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} G_0(\mathbf{l}) V_{\mathbf{l} \mathbf{n}_1} G_0(\mathbf{n}_1) V_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2} G_0(\mathbf{n}_2) V_{\mathbf{n}_2 \mathbf{m}} G_0(\mathbf{m}) + \dots \quad . \end{aligned} \quad (1.45)$$

La interpretación de esta expresión es que la función  $G$  suma todas las posibles trayectorias que un electrón puede recorrer, comenzando en el ion  $\mathbf{l}$  hasta terminar en el ion  $\mathbf{m}$ . En cada una de estas trayectorias se contabilizan las interacciones que el electrón tiene con los iones de la red a través de un producto de factores: por cada ion que visita el electrón se incluye el factor  $G_0$  el cual contiene la energía de ese sitio, y por cada salto que el

electrón realiza de un ion a otro se incluye un factor  $V$ . Así, por ejemplo, la contribución que se hace a la función  $G$  correspondiente a la trayectoria mostrada en la figura 1.1 es

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

donde hemos omitido los subíndices de  $V$ , dado que los saltos se dan entre iones que son primeros vecinos, y lo haremos de aquí en adelante para no abusar de la notación.

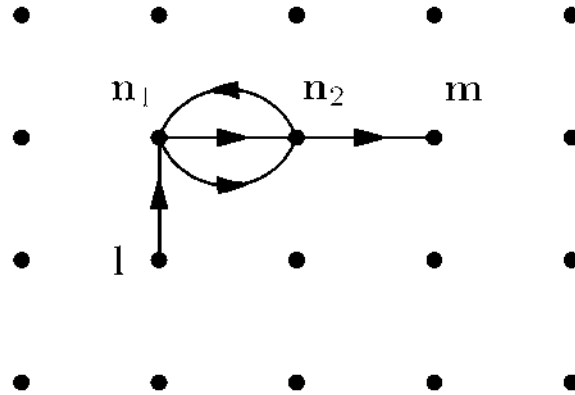


Figura 1.1: Ejemplo de la trayectoria de un electrón que comienza en el ion  $\mathbf{l}$  y termina en el ion  $\mathbf{m}$ , donde observamos una decoración sobre el ion  $\mathbf{n}_1$ .

Como se mostró en este ejemplo las trayectorias no necesariamente son directas, pueden contener decoraciones, es decir, subtrayectorias que comienzan en un ion y terminan en el mismo ion. Para encontrar una expresión más conveniente de la ecuación (1.45) se requiere observarla desde el punto de vista de estas decoraciones. Entonces consideremos el subconjunto de trayectorias que constan de todas las posibles decoraciones. Primero para el ion inicial  $\mathbf{l}$

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) = \sum_{\text{Todas las trayectorias}} G_0(\mathbf{l})VG_0(\mathbf{n}_1)V \cdots VG_0(\mathbf{n}'_1)VG_0(\mathbf{l}) , \quad (1.46)$$

luego pasamos al siguiente ion vecino con la contribución

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG_0(\mathbf{n}_1) .$$

Ahora hacemos el conteo de todas las posibles decoraciones sobre el ion  $\mathbf{n}_1$ , teniendo cuidado de no pasar ninguna vez sobre el ion  $\mathbf{l}$ , ya que esto fue contabilizado con el factor  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$

$$G(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}]) = \sum_{\substack{\text{Todas las} \\ \text{trayectorias} \\ \text{(excepto } \mathbf{l})}} G_0(\mathbf{n}_1)VG_0(\mathbf{n}_2)V \cdots VG_0(\mathbf{n}_1) , \quad (1.47)$$

entonces la contribución hasta este momento es

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}]) .$$

Continuando análogamente a través de cierta trayectoria directa ( $\mathbf{l} \rightarrow \mathbf{n}_1 \rightarrow \mathbf{n}_2 \rightarrow \cdots \rightarrow \mathbf{m}$ ) hasta llegar al ion  $\mathbf{m}$  encontramos que la contribución completa a  $G(\mathbf{l}, \mathbf{m})$ , siguiendo esta trayectoria es

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}])VG(\mathbf{n}_2, \mathbf{n}_2 [\mathbf{l}, \mathbf{n}_1])V \cdots VG(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2 \cdots]) ,$$

por lo tanto, si consideramos todas las posibles trayectorias directas desde el ion  $\mathbf{l}$  hasta el ion  $\mathbf{m}$ , obtendremos

$$G(\mathbf{l}, \mathbf{m}) = G_0(\mathbf{l})\delta_{\mathbf{l}\mathbf{m}} + \sum_{\substack{\text{Todas las} \\ \text{trayectorias} \\ \text{directas}}} G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}])V \cdots VG(\mathbf{m}, \mathbf{m} [\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \cdots]) . \quad (1.48)$$

En particular, en términos de esta expresión, los elementos de matriz de la diagonal son

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{l}) &= G_0(\mathbf{l}) + \sum_{\substack{\text{Todas las} \\ \text{trayectorias} \\ \text{directas}}} G(\mathbf{l}, \mathbf{l})VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}])V \cdots VG(\mathbf{n}'_1, \mathbf{n}'_1 [\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \cdots \mathbf{n}'_2])VG_0(\mathbf{l}) \\ &= G_0(\mathbf{l}) + G(\mathbf{l}, \mathbf{l})\Lambda(\mathbf{l})G_0(\mathbf{l}) , \end{aligned} \quad (1.49)$$

donde

$$\Lambda(\mathbf{l}) \equiv \sum_{\substack{\text{Todas las} \\ \text{trayectorias} \\ \text{directas}}} VG(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_1 [\mathbf{l}])V \cdots VG(\mathbf{n}'_1, \mathbf{n}'_1 [\mathbf{l}, \mathbf{n}_1, \cdots \mathbf{n}'_2])V , \quad (1.50)$$

es conocida como la auto-energía. Finalmente resolviendo la ecuación para  $G(\mathbf{l}, \mathbf{l})$  damos con la expresión buscada

$$\begin{aligned} G(\mathbf{l}, \mathbf{l}; \omega) &= \frac{G_0(\mathbf{l}; \omega)}{1 - G_0(\mathbf{l}; \omega)\Lambda(\mathbf{l}; \omega)} \\ &= \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{l}} - \Lambda(\mathbf{l}; \omega)} , \end{aligned} \quad (1.51)$$

donde hemos utilizado la definición (1.43). La energía  $\varepsilon_1$  es la energía de un electrón sobre el sitio  $\mathbf{1}$ .

### 1.2.1. Red de Bethe

Una forma de sacar provecho de la técnica RPE es considerar una red de Bethe o árbol de Cayley, es decir, una red donde no sea posible obtener trayectorias cerradas. Dicha red se caracteriza por un número de primeros vecinos  $Z$ , o por su conectividad  $K = Z - 1$ . Además está compuesta por dos tipos diferentes de sitios, los cuales se alternan a lo largo de la red como se muestra en la figura 1.2.

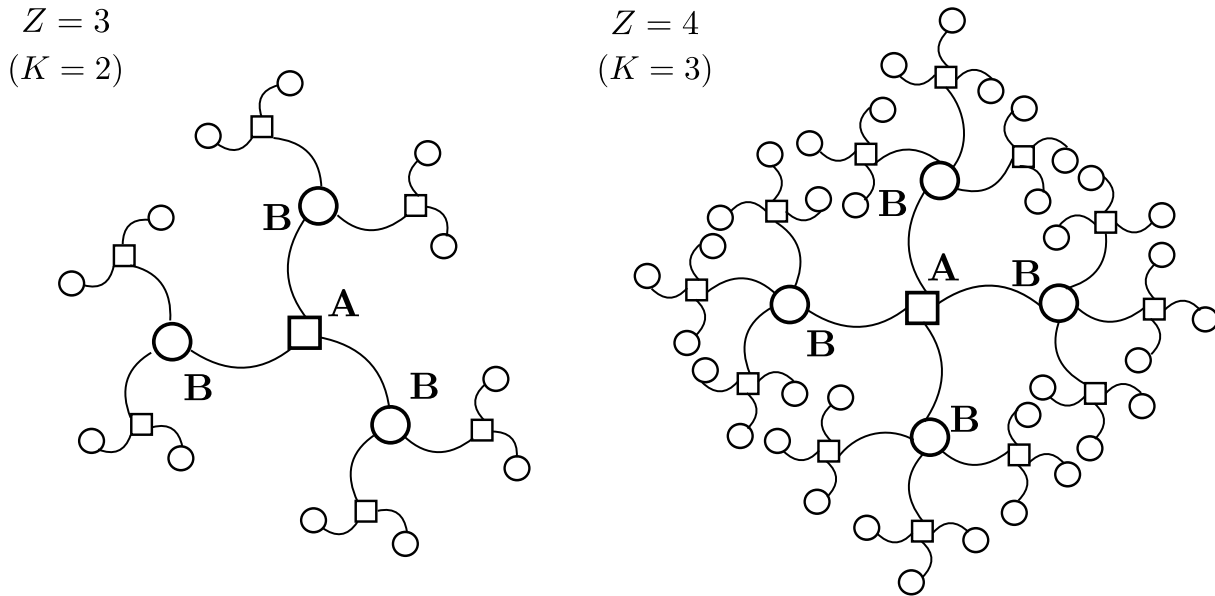


Figura 1.2: Redes de Bathe para los casos de conectividad  $K = 2$  y  $K = 3$ .

Asignemos un vector  $\mathbf{A}_1$  con el sitio central (Fig. 1.2) relativo a la primer especie y un vector  $\mathbf{B}_1$  con alguno de los primeros vecinos relativo a la segunda especie. De acuerdo a la ecuación (1.51), todas las trayectorias que comienzan en el sitio  $\mathbf{A}_1$  y terminan en este mismo sitio son

$$G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1) = G_0(\mathbf{A}_1) + G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1)\Delta(\mathbf{A}_1)G_0(\mathbf{A}_1) \quad , \quad (1.52)$$



donde

$$\begin{aligned}
\Lambda(\mathbf{A}_1) &= \sum_{\substack{\text{Todas las} \\ \text{trayectorias} \\ \text{directas}}} VG(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])VG(\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_2 [\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1])V \cdots VG(\mathbf{B}'_1, \mathbf{B}'_1 [\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1 \cdots])V \\
&= \sum_{i=1}^Z VG(\mathbf{B}_1^{(i)}, \mathbf{B}_1^{(i)} [\mathbf{A}_1])V = ZVG(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])V \\
&= (K + 1)V^2G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1]) \ .
\end{aligned} \tag{1.53}$$

En esta última expresión hemos tomado en cuenta que todas las trayectorias son cerradas y que, por consecuencia, si inician por la rama del el ion vecino  $\mathbf{B}_1$ , éstas vuelven a pasar por este mismo ion en su regreso a  $\mathbf{A}_1$ , sin pasar por los otros iones vecinos ( $\mathbf{B}_1^{(2)}, \mathbf{B}_1^{(3)}, \dots, \mathbf{B}_1^{(Z)}$ ). También se consideró la indistinguibilidad de elegir entre los sitios vecinos de la misma especie. Entonces de acuerdo a la ecuación (1.51) obtendremos

$$G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{A}} - (K + 1)V^2G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])} \ . \tag{1.54}$$

Si hubiésemos comenzado a partir de un sitio de la segunda especie obtendríamos:

$$G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{B}} - (K + 1)V^2G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1 [\mathbf{B}_1])} \ . \tag{1.55}$$

Solo resta determinar las dos funciones de Green  $G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])$  y  $G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1 [\mathbf{B}_1])$ . Lo haremos de manera análoga como lo hicimos para llegar a las expresiones anteriores. Por lo que para el primer caso tenemos que

$$G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1]) = G_0(\mathbf{B}_1) + G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])\Delta(\mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])G_0(\mathbf{B}_1) \ , \tag{1.56}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Lambda(\mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1]) &= \sum_{i=1}^{Z-1} VG(\mathbf{A}_2^{(i)}, \mathbf{A}_2^{(i)} [\mathbf{B}_1])V = (Z - 1)VG(\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_2 [\mathbf{B}_1])V \\
&= KV^2G(\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_2 [\mathbf{B}_1]) \ .
\end{aligned} \tag{1.57}$$

Note que al ser  $\mathbf{A}_1$  al mismo tiempo uno de los primeros vecinos del sitio  $\mathbf{B}_1$ , las trayectorias sobre su rama están prohibidas. Por lo que únicamente contabilizamos las trayectorias sobre los otros  $Z - 1$  sitios vecinos ( $\mathbf{A}_2^{(2)}, \mathbf{A}_2^{(3)}, \dots, \mathbf{A}_2^{(Z)}$ ). Teniendo en cuenta esto,

la ecuación (1.56) se reescribe como

$$G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1]) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{B}} - KV^2 G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1 [\mathbf{B}_1])} , \quad (1.58)$$

donde hemos considerado  $G(\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_2 [\mathbf{B}_1]) = G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1 [\mathbf{B}_1])$  por periodicidad. Para el segundo caso también obtenemos una ecuación similar dada como sigue

$$G(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_1 [\mathbf{B}_1]) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{A}} - KV^2 G(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_1 [\mathbf{A}_1])} . \quad (1.59)$$

Con esto cerramos completamente el sistema de ecuaciones. Resolviendo estas dos últimas ecuaciones encontramos que

$$G(\mathbf{B}, \mathbf{B} [\mathbf{A}]) = \frac{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} \pm \sqrt{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} [\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} - 4KV^2]}}{2KV^2\omega_{\mathbf{B}}} \quad (1.60)$$

y

$$G(\mathbf{A}, \mathbf{A} [\mathbf{B}]) = \frac{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} \pm \sqrt{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} [\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} - 4KV^2]}}{2KV^2\omega_{\mathbf{A}}} , \quad (1.61)$$

donde

$$\omega_{\mathbf{A}} = \omega - \varepsilon_{\mathbf{A}} \quad \text{y} \quad \omega_{\mathbf{B}} = \omega - \varepsilon_{\mathbf{B}} . \quad (1.62)$$

Finalmente sustituimos las expresiones (1.60) y (1.61) en las ecuaciones (1.54) y (1.55) respectivamente, para conseguir las funciones de Green deseadas, las cuales están dadas por

$$G(\mathbf{A}, \mathbf{A}) = \frac{2K\omega_{\mathbf{B}}}{(K-1)\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} + (K+1)\sqrt{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} [\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} - 4KV^2]}} \quad (1.63)$$

y

$$G(\mathbf{B}, \mathbf{B}) = \frac{2K\omega_{\mathbf{A}}}{(K-1)\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} + (K+1)\sqrt{\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} [\omega_{\mathbf{A}}\omega_{\mathbf{B}} - 4KV^2]}} . \quad (1.64)$$

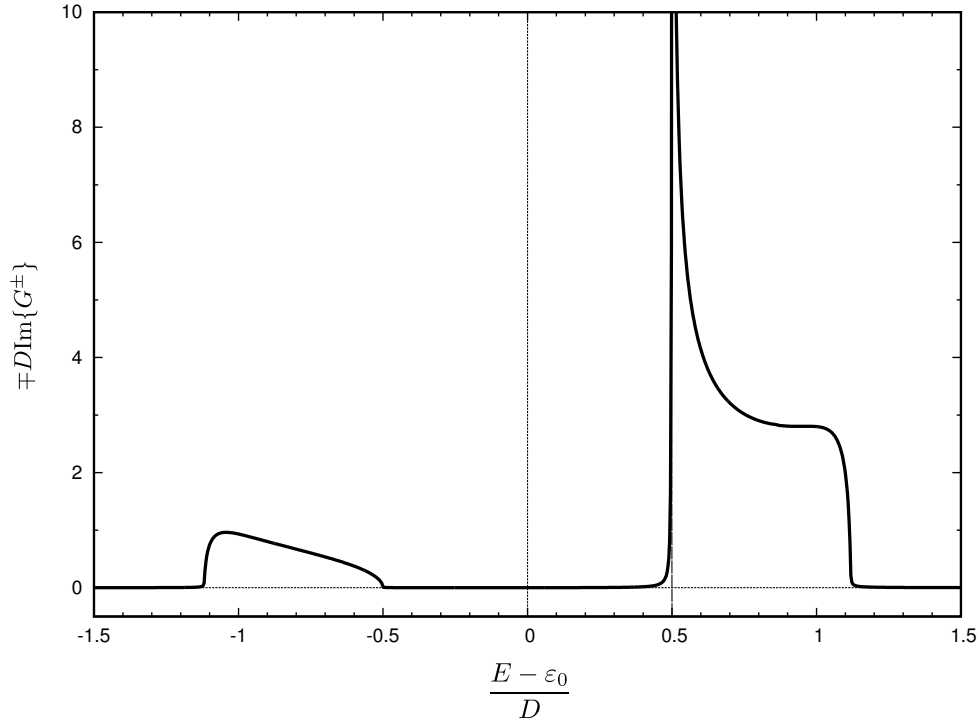


Figura 1.3: Gráfica de  $\mp \text{Im}\{G\}$  vs.  $E$  para una red de Bethe con  $Z = 4$ , donde hemos tomado  $\varepsilon_0 = (\varepsilon_{\mathbf{A}} + \varepsilon_{\mathbf{B}})/2$ ,  $D = 2\sqrt{KV^2}$  y  $D = \varepsilon_{\mathbf{A}} - \varepsilon_{\mathbf{B}}$ .

### 1.3. Hamiltoniano de amarre fuerte

En esta sección se estudia el movimiento de los electrones a través de estructuras periódicas (cristales) con el fin de encontrar las propiedades termodinámicas de los materiales. En mecánica cuántica los electrones tiene asociadas ondas de De Broglie, con longitud de onda  $\lambda = 2\pi/k$  y cuasimomento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}$  es el vector de onda). El estado de los electrones es descrito por la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} . \quad (1.65)$$

Los electrones de valencia se mueven a través de una red de sitios cuyos átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio a causa de fluctuaciones de energía y térmicas. Además, también se deben considerar las interacciones electromagnéticas y de espín entre otros, que en esta sección serán ignoradas.

El modelo de amarre fuerte (TBM por sus siglas en inglés), propuesto por Bloch en 1928, es un modelo que hace considerables simplificaciones a la realidad física. Ha sido utilizado ampliamente como modelo base debido a que con él se pueden explicar y comprender a *grosso modo* muchas propiedades termodinámicas observadas en una gran variedad de materiales [23]. Este modelo, además de considerar la energía cinética de los electrones, únicamente se toma en cuenta la interacción de los electrones con el potencial generado por todos los iones la red, dejando de lado las interacciones entre iones y las interacciones entre electrones. Teniendo en cuenta esto, el hamiltoniano de amarre fuerte (TBH) tiene la siguiente forma

$$H_{TB} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 + \sum_j V(\mathbf{r}_j) . \quad (1.66)$$

Para una red totalmente cristalina y cuyos iones se mantienen fijos en su posición de equilibrio, inferimos que el potencial  $V$  debe ser un potencial periódico, es decir

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) , \quad (1.67)$$

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

$$R = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad n, k, l \in \mathbb{Z} , \quad (1.68)$$

y  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son los vectores primitivos.

Las funciones de onda de Bloch [23, 24] son apropiadas para encarar este tipo de sistemas. Tales funciones tiene la forma general

$$\psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_\sigma , \quad (1.69)$$

donde  $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  es una función moduladora.

La función de Bloch está caracterizada por los siguientes números cuánticos: el índice de banda  $n = 1, 2, 3 \dots$ ; el vector de onda  $\mathbf{k} \in \mathbf{FZB}$  (primera zona de Brillouin) y el espín  $\sigma = \uparrow$  o  $\downarrow$ , por lo que le asignamos a la función un ket

$$\psi_{n\mathbf{k}\sigma} \longrightarrow |n\mathbf{k}\sigma\rangle . \quad (1.70)$$

Desde un punto de vista práctico, es mucho más útil introducir una base de funciones de onda que estén centradas sobre cada uno de los iones de la red. Estas funciones son conocidas como las funciones de onda de Wannier [24], las cuales son definidas como la transformada de Fourier de las funciones de Bloch, es decir,

$$w_{n\mathbf{R}_j\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) , \quad (1.71)$$

donde  $\mathbf{R}_j$  es un vector de la red. En notación de Dirac, éstas se escriben como:

$$|n\mathbf{R}_j\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} |n\mathbf{k}\sigma\rangle . \quad (1.72)$$

En el modelo de TB únicamente importan los electrones de la banda de valencia, de modo que podemos olvidarnos del índice  $n$ . Además, debemos prescindir del índice del espín, ya que tampoco será considerado. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el hamiltoniano de TB (Ec. 1.66), en términos de la base de funciones de Wannier, se escribe como

$$H_{TB} = \sum_j \varepsilon_j |\mathbf{R}_j\rangle \langle \mathbf{R}_j| + \sum_{ij} V_{ij} |\mathbf{R}_i\rangle \langle \mathbf{R}_j| , \quad (1.73)$$

donde

$$\varepsilon_j = \langle \mathbf{R}_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \mathbf{R}_j \rangle \quad (1.74)$$

y

$$V_{ij} = \langle \mathbf{R}_i | V | \mathbf{R}_j \rangle . \quad (1.75)$$

La periodicidad de este hamiltoniano implica que

$$\varepsilon_j = \varepsilon_0 \quad \text{para todo } \mathbf{R}_j ,$$

$$V_{jj} = 0 ,$$

$$V_{ij} = V_{i,-j}.$$

De forma análoga se puede escribir el hamiltoniano en segunda cuantización, para ello definimos los operadores de creación y aniquilación asociados a las funciones de Wannier

$$c_{nj\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger \quad \text{y} \quad c_{nj\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{FBZ}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{n\mathbf{k}\sigma} \quad , \quad (1.76)$$

respectivamente. La primer ecuación se obtiene directamente al considerar  $|n\mathbf{l}\sigma\rangle = c_{n\mathbf{l}\sigma}^\dagger |0\rangle$  y la segunda ecuación es obtenida a partir de la primera ecuación tomando el adjunto en ambos lados de la igualdad. Estas ecuaciones pueden ser invertidas utilizando la transformada inversa de Fourier

$$c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{nj\sigma}^\dagger \quad \text{y} \quad c_{n\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} c_{nj\sigma} \quad . \quad (1.77)$$

Entonces el hamiltoniano de TB puede ser representado como sigue

$$H_{TB} = \sum_j \varepsilon_j n_j + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i \neq j}} t_{ij} c_j^\dagger c_i \quad , \quad (1.78)$$

donde  $n_j = c_j^\dagger c_j$  es el operador de ocupación del sitio  $\mathbf{R}_j$ ; y el término

$$t_{ij} = \langle \mathbf{R}_i | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V | \mathbf{R}_j \rangle \quad t_{ij} = t_{ji} \in \mathbb{R} \quad , \quad (1.79)$$

es el elemento de matriz de probabilidad de salto también conocido como *hopping*, el cual solo contribuye para los sitios que son primeros vecinos ( $\langle ij \rangle$ ). Este elemento es llamado así, debido a que el operador  $c_j^\dagger c_i$  hace que el electrón salte (*hop*) del sitio  $\mathbf{R}_i$  al sitio  $\mathbf{R}_j$ .

## 1.4. Correlación electrónica

La teoría de bandas del modelo de amarre fuerte tuvo mucho éxito para predecir y explicar la conducción de los electrones en muchos materiales y compuestos, clasificándolos en metales (conductores), semiconductores y aislantes. Sin embargo, a pesar del sofisticado tratamiento teórico, esta teoría daba una incorrecta explicación de la conductividad para algunos óxidos de metales de transición tales como CoO, MnO y NiO, en los cuales predijo

un comportamiento metálico. Pero que en realidad se trataban, según los experimentos, de compuestos aislantes con un *gap* muy ancho. Estos materiales son conocidos como *aislantes de Mott*, en honor a N. Mott, quien en 1949 [25] explicó que el comportamiento de aislante en estos materiales se debía principalmente a la correlación electrónica, la cual no se tomaba en cuenta dentro de la teoría de bandas.

### 1.4.1. Modelo de Hubbard

En 1963 J. Hubbard [26–28] propuso un modelo simple que incluía la competición entre la energía cinética de bandas (TBM) y la energía de correlación de Coulomb por localización. Hubbard consideró únicamente la interacción de Coulomb entre electrones situados sobre el mismo orbital del mismo sitio (ion), despreciando las interacciones entre electrones situados sobre distintos sitios debido a que el orden de magnitud era muy inferior a las interacciones locales. El Hamiltoniano de Hubbard, en la representación de las funciones de onda de Wannier, está dado por

$$\hat{H} = \sum_{j\sigma} \varepsilon_j n_{j\sigma} + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ i \neq j}} t_{ij} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} , \quad (1.80)$$

donde  $n_{j\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$  es el operador de ocupación del sitio  $j$ ,  $c_{j\sigma}^\dagger$  y  $c_{i\sigma}$  son los operadores de creación y aniquilación de electrones con espín  $\sigma$  sobre el sitio  $j$  y  $U > 0$  es la energía de repulsión de Coulomb entre dos electrones localizados sobre el mismo orbital y con espín contrario de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. La energía de repulsión está dada por

$$U = \int |\psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (1.81)$$

Al ignorar el *hopping* más allá de los iones primeros vecinos, el hamiltoniano dependerá de los tres parámetros:  $\varepsilon_0 = \varepsilon_j$ ,  $t = t_{ij}$  y  $U$ .

En el límite de  $U \ll t$ , el electrón puede moverse libremente a través del cristal dando lugar a un comportamiento metálico. En contraste, en el límite de  $U \gg t$ , los electrones estarán localizados sobre los iones de la red sin la posibilidad de moverse, por lo que se

tendrá un comportamiento de aislante. La transición que se produce en algún punto del cociente  $t/U$  y que da lugar a uno u otro comportamiento se le conoce como la *transición de Mott* [29, 30].

Cuando  $t = 0$ , el hamiltoniano se vuelve diagonal con energía total

$$E = (N_1 + N_2)\varepsilon_0 + N_2(\varepsilon_0 + U) , \quad (1.82)$$

donde  $N_1$  es el número de iones ocupados por solo un electrón y  $N_2$  es el número de iones ocupados por dos electrones. De este modo  $\varepsilon_0$  es la energía necesaria para enlazar un electrón a un átomo aislado, mientras que  $\varepsilon_0 + U$  es la energía necesaria para atar un segundo electrón con espín opuesto.

### 1.4.2. Mecanismos de Intercambio

La correlación electrónica tiene gran responsabilidad en el alineamiento espontáneo de los momentos magnéticos de los iones, ya sea en un alineamiento ferromagnético o en un antiferromagnético. Este alineamiento afecta drásticamente la conducción de los electrones del material, ya que el espín de los electrones itinerantes interactúa con el espín de los iones localizados.

La *interacción de intercambio*  $J$  es el concepto que se utiliza para explicar el acoplamiento de los espines de los electrones con base en el principio de exclusión de Pauli. Fue propuesto por primera vez, de manera independiente, por los físicos Werner Heisenberg y Paul Dirac en 1926. Su efecto es importante cuando las funciones de onda de los electrones que interactúan tienen un traslape no despreciable. La expresión matemática de esta interacción está dada por

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta} &= \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r})\psi_{\beta}^*(\mathbf{r}')\hat{H}\psi_{\alpha}(\mathbf{r}')\psi_{\beta}(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &= \frac{E_s - E_t}{2} , \end{aligned} \quad (1.83)$$

donde  $\hat{H}$  en la mayor parte de los casos es la interacción electrostática de Coulomb,  $E_s$  y  $E_t$  son las energías para un acoplamiento de espín singulete ( $S = 0$ ) y triplete ( $S = 1$ ),



respectivamente. Para el caso de  $J_{\alpha\beta} > 0$  el intercambio favorece el alineamiento ferromagnético (triplete) y para el caso  $J_{\alpha\beta} < 0$  se favorece el alineamiento antiferromagnético (singulete). A la diferencia entre las energías de alineamiento ferromagnético y antiferromagnético se le conoce como *energía de intercambio*.

Muchos modelos han propuesto diversos mecanismos de la correlación electrónica para distintas clases de materiales y compuestos. Cada mecanismo depende principalmente de las propiedades químicas y cristalográficas que el material presente, lo que lleva básicamente a que se tengan dos clases de intercambio: *intercambio directo* e *intercambio indirecto*.

### 1.- Intercambio directo

Existen materiales y compuestos, como en el caso de Mn, en los cuales la distancia entre los iones es relativamente pequeña, de modo que sus orbitales externos ( $d$  en el caso de Mn) se traslapan considerablemente. Esto hace que los electrones que pertenecen a estos orbitales interactúen fuertemente, implicando que el *hopping* y el acoplamiento de los espines se lleva a cabo con relativa facilidad.

En 1927 Heitler y London [31] propusieron un modelo para tratar de entender el enlace covalente de la molécula de Hidrógeno  $H_2$ . Encontraron que este sistema era energéticamente favorecido si se consideraba que cada ion de Hidrógeno contenía un solo electrón. También se encontró que en una fuerte superposición de los orbitales, la energía se minimiza si los espines de los electrones se acoplan en una alineación de espín antiferromagnética (singulete) a través del principio de exclusión de Pauli. Básicamente, en materiales con una fuerte superposición de los orbitales se presenta el estado anti-ferromagnético (Cr, Mn). Con el aumento de la distancia interatómica, y por tanto la disminución del traslape de los orbitales, el estado ferromagnético se hace cada vez más favorable (Fe, Co, Ni), hasta que finalmente a distancias muy largas se alcanza un estado paramagnético y la interacción de intercambio ( $J$ ) deja de ser relevante.

### Modelo de Heisenberg

Aunque el modelo de Heitler-London presentaba serias dificultades debido a su simplicidad, este sirvió de inspiración para otros científicos de la época como Werner Heisenberg. En 1928, Heisenberg [32] desarrolló una teoría donde generalizó la interacción de intercambio para el caso de un sistema compuesto por una gran cantidad de iones. Además, consideró que los electrones están fuertemente unidos a cada ion de modo que el intercambio únicamente ocurre entre electrones de los iones vecinos más próximos. Heisenberg demostró que se pueden obtener los mismos resultados del modelo Heitler-London si solamente se toma en cuenta la interacción directa entre los espines de los electrones para distintas direcciones, en lugar de las interacciones espaciales, lo cual resultó ser más útil para el estudio del magnetismo. El hamiltoniano efectivo propuesto por Heisenberg está dado como

$$\hat{H} = J \sum_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j = J \left( \sum_{i,j} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{S}_i^+ \hat{S}_j^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_j^+ \right) , \quad (1.84)$$

donde  $J < 0$  conduce a un alineamiento ferromagnético y  $J > 0$  conduce a un alineamiento antiferromagnético. El modelo de Heisenberg es una generalización del modelo propuesto por Ising [33]. Además, es un caso especial del modelo de Hubbard (ecuación (1.80)) cuando se toma el límite para alta localización  $U \rightarrow \infty$ .

### 2.- Intercambio Indirecto

En muchos materiales y compuestos ferromagnéticos (tierras raras, metales de transición y sus aleaciones) el mecanismo de intercambio directo resulta ser insuficiente para explicar la alineación magnética que éstos presentan experimentalmente. Esto se debe principalmente a la amplia separación que existe entre los iones magnéticos, lo cual evita que los orbitales externos ( $d$  o  $f$ ) se traslapen considerablemente. Sin embargo, la interacción de intercambio puede ser utilizada y considerada de diversas formas, de modo que el acoplamiento de los espines pueda ser alcanzado de manera menos directa.

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

En 1954 Ruderman y Kittel [34] desarrollaron la base del mecanismo conocido como interacción RKKY, el cual más tarde fue desarrollado y ampliado por T. Kasuya [35] en 1955 y por K. Yosida [36] en 1956. Esta teoría propone un mecanismo donde los espines de los electrones itinerantes  $4f$  se polarizan cuando éstos interactúan con los espines de un ion localizado. Mediante la conducción estos electrones propagan el espín sobre los otros iones de la red polarizándolos y acoplándolos en un alineamiento ferromagnético o antiferromagnético. El éxito de esta teoría se debió a que pudo explicar el comportamiento ferromagnético observado a bajas temperaturas en metales de tierras raras (Gd, Tb, Dy, etc.) y en los llamados semiconductores magnéticos. En este fenómeno la magnetización es de carácter oscilatorio, ya que para distancias largas ( $r \gg k_F^{-1} = \lambda_F/2\pi$ ), ésta es proporcional a  $\cos(2k_F r)/r^3$ , por lo que el alineamiento de los espines dependerá de la distancia a la que se encuentren los iones acoplados (típicamente el periodo  $T \sim 10\text{\AA}$ ).

### Superintercambio

La mayoría de los aislantes antiferromagnéticos son óxidos y difluoruros de metales de transición, tales como MnO, NiO, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub> y CoF<sub>2</sub>. Estos compuestos están constituidos generalmente por iones magnéticos con orbitales tipo  $d$  o  $f$  separados por aniones paramagnéticos largos (ver figura 1.4). En este caso se requiere un mecanismo que tome en cuenta al orbital  $p$  del anión como mediador de la interacción entre los iones. Dado que los espines de los electrones del orbital  $p$  están acoplados por el principio de exclusión de Pauli, es posible que el acoplamiento entre los iones magnéticos se lleve a cabo en forma indirecta. Este mecanismo es conocido como *superintercambio* y fue propuesto por primera vez por Kramer [37] en 1934 y más tarde fue desarrollado por Anderson [38] en 1950.

Para entender el mecanismo de superintercambio consideremos el caso de un arreglo a  $180^\circ$  como se muestra en la figura 1.4a, donde los iones tendrán un espín total de acuerdo al número de los electrones que contenga en su orbital  $d$  ( $5/2$  en el caso del Mn) y el anión poseerá dos electrones antiparalelos en el orbital  $p_x$  por el principio de exclusión Pauli. En este arreglo es posible tener dos configuraciones de los espines de los iones: paralelos

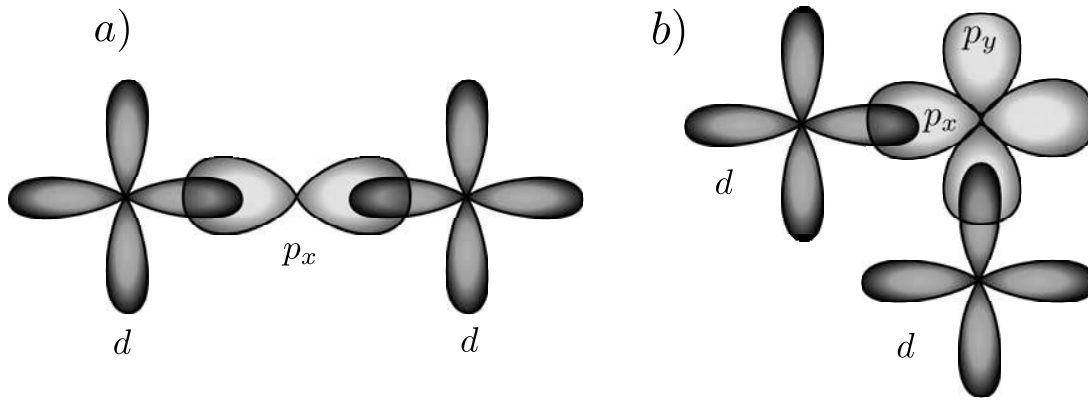


Figura 1.4: Superintercambio dispuesto a: a)  $180^\circ$  y b)  $90^\circ$ .

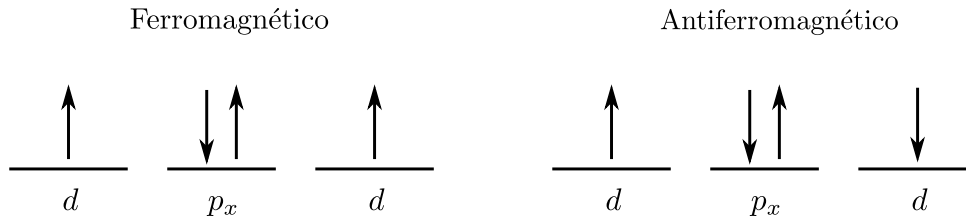


Figura 1.5: Enlace en las dos posibles configuraciones: ferromagnética y antiferromagnética.

o antiparalelos (ver figura 1.5). Según la primera regla de Goodenough-Kanamori [39–41] para dos orbitales  $d$  medio llenos (*half-filled*), el principio de exclusión de Pauli dicta que el superintercambio antiferromagnético ( $J > 0$ ) es el dominante, debido a que esta configuración cuesta menos energía en comparación con el caso ferromagnético. También se sabe que la alineación de los espines depende fuertemente de la dirección angular del arreglo. Para el caso de  $90^\circ$  (ver figura 1.4b) el traslape de los iones se da sobre distintos orbitales  $p$  ( $p_x$  y  $p_y$ ) esto obliga que la interacción de superintercambio sea más débil que la de  $180^\circ$  y en consecuencia domina un alineamiento ferromagnético ( $J < 0$ ).

### Doble intercambio

En 1951 C. Zener [42] inspirado en la interacción de superintercambio propuso un mecanismo para explicar el alineamiento ferromagnético en compuestos formados por iones de valencia mixta, como manganitas con estructura de perovskita. Este mecanismo es conocido como la interacción de *doble intercambio* [43,44], el cual se caracteriza por que el alineamiento ferromagnético proviene del movimiento de los electrones itinerantes entre

los orbitales  $d$  de los iones magnéticos, pasando a través del orbital  $p$  del anión intermedio. Para entender este mecanismo consideremos dos iones de Mn: uno trivalente  $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$  y el otro tetravalente  $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ , separados por un orbital  $p$  perteneciente a un anión de oxígeno (ver la figura 1.6). De acuerdo a la configuración electrónica del Mn, los tres electrones del ion  $\text{Mn}^{4+}$  ocuparán la mitad de los suborbitales  $t_{2g}$  con espín paralelo (1<sup>ra</sup> regla de Hund) mientras que, para el ion  $\text{Mn}^{3+}$ , el electrón restante ocupará el suborbital superior  $e_g$  también con espín paralelo. En este mecanismo se considera que el suborbital  $e_g$  se traslapa con el orbital  $p$ , por lo que el electrón situado en este suborbital será el electrón itinerante que participará en la conducción, y los tres electrones que ocupan el suborbital  $t_{2g}$  estarán localizados, tal que suministran al ion con un espín total  $S = \pm 3/2$ . La conducción se lleva a cabo cuando el electrón itinerante salta del ion  $\text{Mn}^{3+}$  al orbital  $p$  y al mismo tiempo el electrón con igual espín del orbital  $p$  salta al otro ion ( $\text{Mn}^{4+}$ ). Los iones pasan a ser uno y luego el otro ( $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ ) durante este mecanismo.

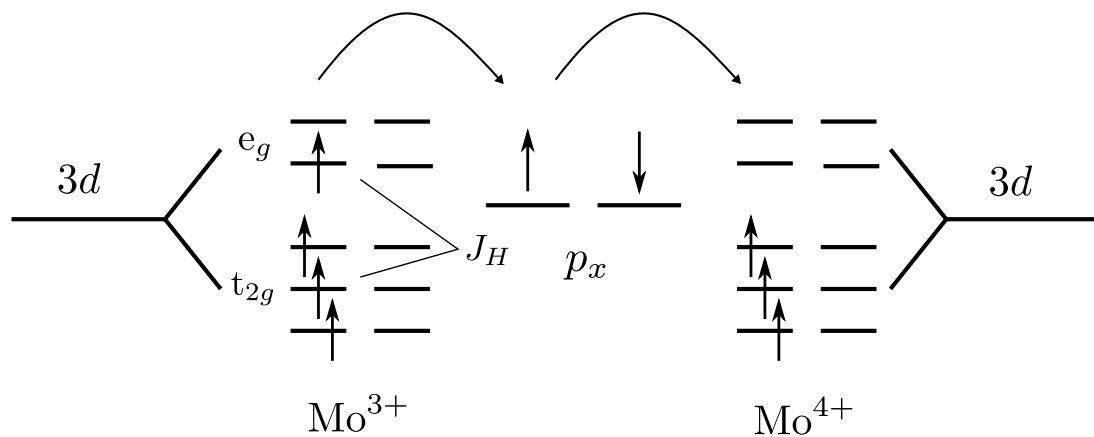


Figura 1.6: Mecanismo de doble intercambio entre iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  mediado por el  $\text{O}^{2-}$ , propuesto por Zener.

La mayoría de los compuestos donde el doble intercambio es importante tienen carácter metálico; esto implica que se debe tomar en cuenta el término de la energía cinética de los electrones itinerantes junto con el término de interacción de intercambio entre los espines.

De este modo, el hamiltoniano del sistema se escribe como

$$\hat{H} = t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_H \sum_j S_j \cdot s_j \quad , \quad (1.85)$$

donde  $J_H > 0$  es el acoplamiento de Hund [45] entre el espín de los iones localizados ( $S$ ) y el espín de los electrones itinerantes ( $s$ ). Si se tiene un alineamiento ferromagnético entre los iones, el segundo término da una contribución de energía negativa lo cual reduce la energía del sistema y facilita el *hopping*. El caso de alineamiento antiferromagnético dificulta el *hopping*, costando una energía  $J_H$  para que éste se lleve a cabo. De este modo, el estado ferromagnético es más estable que el estado antiferromagnético. Cuando  $J \gg t$ , el *hopping* es completamente suprimido dando lugar a un estado localizado y como consecuencia a un comportamiento aislante del compuesto.

## 1.5. Termodinámica

### 1.5.1. Densidad de estados

Si se conoce la densidad de estados  $\rho$ , entonces a partir de ella se pueden deducir algunas de las propiedades termodinámicas del sistema. Para calcular el valor esperado de una cantidad física, se parte de considerar que  $\rho d\varepsilon$  representa el número de estados accesibles en el intervalo de energía  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ , y que a una cierta temperatura  $T$  estos serán ocupados por los electrones de acuerdo a la una distribución de probabilidad  $f$  propia de sistema. De este modo, tendremos que el número de electrones por unidad de volumen está dado por

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad , \quad (1.86)$$

y la energía total de los electrones libres por unidad de volumen es

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad . \quad (1.87)$$

Para el caso de una temperatura  $T = 0K$ , estas ecuaciones se reducen a las siguientes expresiones:

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{y} \quad E = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (1.88)$$

donde se tomó  $f(\varepsilon, 0) = 1$  ya que los electrones ocuparán todos los estados, desde el nivel de energía más bajo  $\varepsilon_0$  hasta el nivel de Fermi  $\varepsilon_F$ . Este estado de energía más baja es conocido como el *estado fundamental* del sistema.

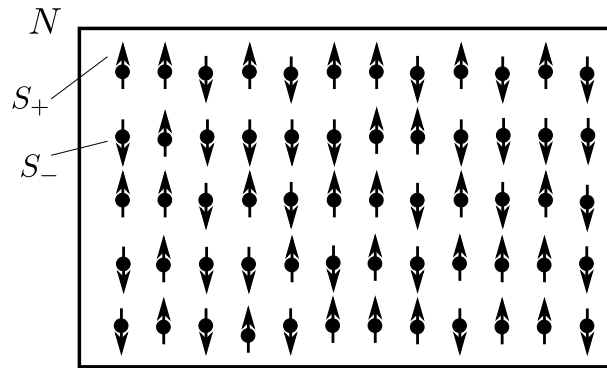


Figura 1.7: Sistema de  $N$  iones con dos posibilidades de espín:  $up(S_+)$  y  $down(S_-)$ .

### 1.5.2. Magnetización

Como ya hemos mencionado, existen materiales que exhiben magnetización de manera espontánea, es decir, materiales que tiene un alto porcentaje de iones cuyos espines se alinean de manera natural sin necesidad de estar bajo la influencia de un campo magnético externo. Se sabe que cada material magnético, a una cierta temperatura y en presencia de un campo magnético fuerte, presenta un pico de magnetización por unidad de volumen, conocida como *magnetización de saturación*  $M_s$ . Cuando  $T \rightarrow 0K$ , según los datos experimentales, la magnetización de saturación crece y tiende a alcanzar un valor máximo absoluto  $M_0$ .

Para estudiar la magnetización de los materiales magnéticos, consideremos un sistema compuesto por  $N$  iones fijos, los cuales solo pueden tener dos posibles estados de espín localizado:  $S_+$  para el espín *up* ( $\uparrow$ ) o  $S_-$  para espín *down* ( $\downarrow$ ), como se puede ver en la

figura 1.7. Si suponemos que el número de iones con espín *up* es  $N_{\uparrow}$  y el número de iones con espín *down* es  $N_{\downarrow}$ , entonces tendremos que la magnetización por unidad de volumen estará dada por

$$M = g\mu_B \sum_{j=1}^N \sigma_j = g\mu_B (S_+ N_{\uparrow} - S_- N_{\downarrow}) \quad , \quad (1.89)$$

tal que  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ . Los términos  $\mu_B$  y  $g$  son el magnetón de Bohr y el factor giro-magnético de Landé, respectivamente.

Dado que los espines  $S_+$  y  $S_-$  son múltiplos del espín electrónico  $1/2$ , éstos los podemos definir como

$$S_+ = \frac{1}{2}n_+ \quad \text{y} \quad S_- = \frac{1}{2}n_- \quad , \quad (1.90)$$

donde  $n_+$ ,  $n_- = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Con esto podemos considerar un nuevo sistema con un número de partículas  $N'$ , por lo que la magnetización se reescribirá de la siguiente manera

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2}g\mu_B (n_+ N_{\uparrow} - n_- N_{\downarrow}) \\ &= \frac{1}{2}g\mu_B \sum_{j=1}^{N'} r_j = \frac{1}{2}g\mu_B N' \left( \frac{1}{N'} \sum_{j=1}^{N'} r_j \right) ; \quad r_j = \begin{cases} 1 & \text{Para espín } \uparrow \\ -1 & \text{Para espín } \downarrow \end{cases} \\ &= \frac{1}{2}g\mu_B N' m \quad , \end{aligned} \quad (1.91)$$

donde  $N' = n_+ N_{\uparrow} + n_- N_{\downarrow}$ , y

$$m \equiv \langle r \rangle = \frac{1}{N'} \sum_{j=1}^{N'} r_j \quad . \quad (1.92)$$

Utilizando la definición de  $m$  podemos escribir el número de partículas con espín *up* y espín *down*, respectivamente, como

$$N'_{\uparrow} \equiv n_+ N_{\uparrow} = \frac{N'}{2}(1 + m) = N'\nu_+ \quad \text{y} \quad N'_{\downarrow} \equiv n_- N_{\downarrow} = \frac{N'}{2}(1 - m) = N'\nu_- \quad , \quad (1.93)$$

donde

$$\nu_{\pm} = \frac{1 \pm m}{2} \quad ; \quad m \in [-1, 1] \quad , \quad (1.94)$$

es la probabilidad de encontrar un ion con espín localizado *up*(+) o *down*(-). Nótese que  $\nu_+ + \nu_- = 1$ .



### 1.5.3. Cálculo de la temperatura de Curie

Todos los materiales ferromagnéticos exhiben una temperatura característica en la cual la energía térmica ( $k_B T$ ) es lo suficientemente fuerte para romper la magnetización espontánea. Cuando se alcanza esta temperatura el material experimenta una transición de una configuración con espines alineados (ferromagnético) a una configuración con espines dispuestos en direcciones aleatorias (paramagnético). Esta temperatura crítica es conocida como *temperatura de Curie*  $T_C$ . Para el caso de materiales que presentan alineamiento de espines antiferromagnético, la temperatura de transición es conocida como *temperatura de Néel*  $T_N$ .

La temperatura de Curie (o Néel en su caso) puede ser obtenida a partir de la energía de Helmholtz, la cual se define como

$$F = U - TS \quad , \quad (1.95)$$

donde  $U$  es la energía interna y  $S$  es la entropía del sistema. Físicamente la entropía aumenta conforme se eleva la temperatura, lo cual es de esperarse, ya que esto se ve reflejado en el aumento del desorden de los espines. Contrariamente, al ser enfriado el sistema, el número de espines alineados crecerá teniendo como consecuencia un aumento de la magnetización hasta que alcanza su máximo teórico a 0K. En este punto la entropía se anula y por lo tanto la energía de Helmholtz se encontrará en su valor máximo, lo que conlleva a que el sistema se encuentre en su estado fundamental de perfecto alineamiento. Como conclusión, la energía  $F$  es una función tanto de la temperatura como de la magnetización, y por lo tanto del valor promedio  $m$ , es decir,

$$F = F(T, m) = U(m) - TS(m) \quad . \quad (1.96)$$

Para calcular la entropía retomamos el sistema compuesto por  $N$  iones los cuales pueden tener dos posibilidades de espín, ya sea espín *up* ( $S_+$ ) o espín *down* ( $S_-$ ). Si el número de iones con espín *up* y *down* son  $N_\uparrow$  y  $N_\downarrow$ , respectivamente, el número de maneras posibles para formar esta configuración es

$$\Omega = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} \quad \Rightarrow \quad \Omega' = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} \quad , \quad (1.97)$$

donde hemos considerado a  $\Omega$  en vista del nuevo sistema con  $N'$  partículas, el cual abordamos en la subsección anterior. Luego, de acuerdo con la definición estadística de la entropía tendremos que

$$S = k_B \ln(\Omega') = k_B \ln \left( \frac{N'!}{N'_\uparrow! N'_\downarrow!} \right) , \quad (1.98)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Utilizando la aproximación de Stirling, dada por  $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x$ , obtendremos

$$\begin{aligned} S &= k_B \left[ N'_\uparrow \ln \left( \frac{N'}{N'_\uparrow} \right) + N'_\downarrow \ln \left( \frac{N'}{N'_\downarrow} \right) \right] \\ &= k_B N' \left[ \ln(2) - \frac{N'_\uparrow}{N'} \ln \left( 2 \frac{N'_\uparrow}{N'} \right) - \frac{N'_\downarrow}{N'} \ln \left( 2 \frac{N'_\downarrow}{N'} \right) \right] . \end{aligned} \quad (1.99)$$

Dado que, según las ecuaciones (1.93) y (1.94)),

$$\frac{N'_\uparrow}{N'} = \nu_+ = \frac{1+m}{2} \quad \text{y} \quad \frac{N'_\downarrow}{N'} = \nu_- = \frac{1-m}{2} ,$$

encontramos que la entropía por unidad de volumen ( $S/N'$ ) será

$$S(m) = k_B [\ln(2) - \nu_+ \ln(2\nu_+) - \nu_- \ln(2\nu_-)] . \quad (1.100)$$

Un cambio en la energía interna se deberá principalmente a un cambio en la energía cinética  $E_c$  de los electrones de valencia. Un aumento de la energía cinética provocará que estos electrones se deslocalicen disminuyendo considerablemente el grado de la magnetización. Cuando el sistema alcanza la temperatura crítica, la entropía alcanza su valor máximo de modo que ésta no aumentará a temperaturas más altas. Esto implica que la energía de Helmholtz se encuentra en su valor mínimo. Dado que el límite  $T \rightarrow T_C$  se traduce en el límite  $m \rightarrow 0$ , entonces el mínimo puede ser calculado de la siguiente manera

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \right|_{m=0} = \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial m^2} - T \frac{\partial^2 S}{\partial m^2} \right] \Big|_{m=0} \\ &= \left. \frac{\partial^2 E_c}{\partial m^2} \right|_{m=0} + k_B T_C . \end{aligned} \quad (1.101)$$

Despejando  $T_C$  obtenemos finalmente

$$T_C = -\frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial^2 E_c}{\partial m^2} \right|_{m=0} , \quad (1.102)$$

donde  $E_c$  esta dada por la ecuación (1.88).

## 2. Modelo electrónico

### 2.1. Perovskitas

En este capítulo presentamos los compuestos conocidos como *perovskitas* los cuales, en años recientes, han generado mucha atención e importancia debido a las propiedades, convirtiéndolos en materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas. En particular, en la segunda sección, presentamos en detalle las propiedades magnéticas y electrónicas de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , ya que este es el compuesto ferromagnético que nos interesa estudiar. En la tercera sección, se presenta el modelo que proponemos para estudiar este sistema, donde se obtienen las funciones de Green necesarias para calcular la densidad de estados para el caso de un sistema completamente ordenado. En la última sección, se expone el hamiltoniano que utiliza nuestro modelo, el cual además del hamiltoniano de amarre fuerte, toma en cuenta la correlación electrónica introducida con el modelo de Hubbard.

#### **Perovskita simple**

Los óxidos con estructura perovskita constituyen una familia de compuestos con la fórmula general  $\text{ABO}_3$ , donde el sitio A puede ser ocupado por diferentes tierras raras (La, Pr, Nd, Sm) cuyo estado de oxidación (valencia) es generalmente +3, o metales alcalino-térreos (Ca, Sr, Ba) cuyo estado de oxidación es +2. El sitio B puede estar ocupado por diferentes metales de transición de valencia mixta (Mn, Fe, Mo, Re, W, Cr, Co, Ni). Las manganitas corresponden a los compuestos donde  $B=\text{Mn}$ . La estructura espacial de las perovskitas está formada por octaedros de oxígeno que rodean al sitio B y los sitios A se

encuentran localizados en el centro del cubo formado por estos octaedros.

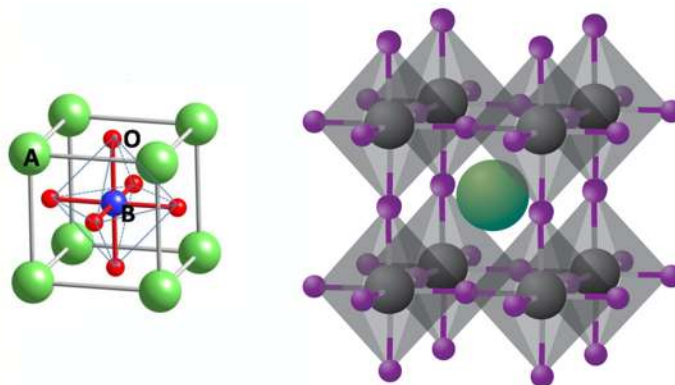


Figura 2.8: Estructura de la perovskita  $ABO_3$ .

### Perovskitas doble

Las dobles perovskitas son una extensión de la familia de las perovskitas simples con fórmula general similar dada por  $A_2BB'O_6$ , donde el sitio A es ocupado por tierras raras o metales alcalinotérreos y los sitios B, B' por metales de transición de valencia mixta. La estructura espacial de la doble perovskita es la misma que la de la perovskita simple, con la diferencia de que los sitios B y B' se alternan en las tres direcciones espaciales cúbicas tipo NaCl (ver la figura 2.9).

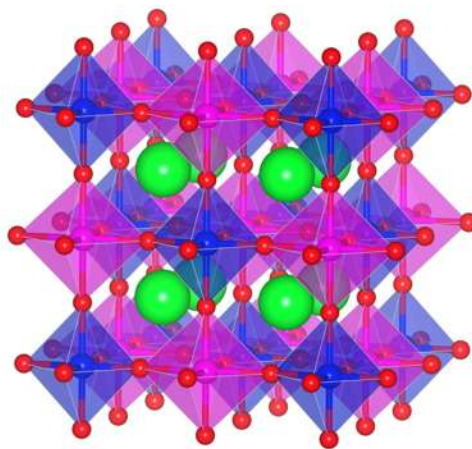


Figura 2.9: Estructura de la doble perovskita  $ABB'O_3$ .

## 2.2. Propiedades de la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Una red perfecta y ordenada de la perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SMFO) consiste de estructuras octaédricas de  $\text{FeO}_6$  y  $\text{MoO}_6$  alternadas a lo largo de los tres ejes cristalinicos en una estructura cúbica tipo NaCl. Los átomos de Sr se localizan en el centro de los cubos rodeados por una estructura dodecaédrica con átomos de oxígeno en los vértices. La red puede ser vista como dos sub-redes FCC de  $\text{BO}_6$  interpenetradas ( $\text{B}=\text{Fe},\text{Mo}$ ), donde la celda unitaria es tetragonal ( $I4/mmm$ ) y cuyos vectores de red tienen dimensiones  $a = b = 5,57 \text{ \AA}$  y  $c = 7,9 \text{ \AA}$  [46].

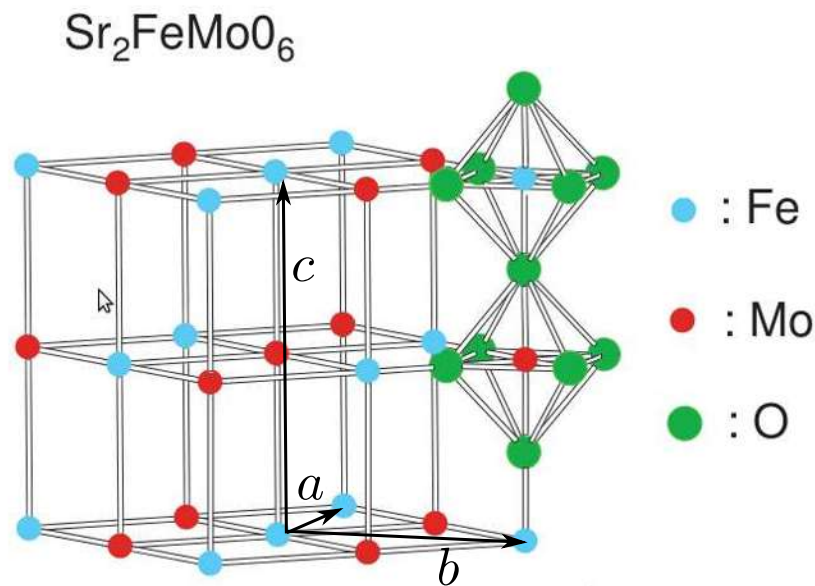


Figura 2.10: Estructura de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO).

Los estados de oxidación formales del Mo y Fe aún presentan discusión en la literatura actual [47–50]. Los estudios magnéticos [51,52]; y los trabajos de espectroscopía Mössbauer y difracción de neutrones [53] sugieren que los iones de Fe presentan un estado de oxidación formal de +3 ( $3d^5$ ), mientras que el Mo presenta un estado de oxidación de 5+ ( $4d^1$ ). Es bien conocido que el estado de oxidación más estable del Mo es 6+ ( $4d^0$ ) y que raramente uno encuentra un estado 5+ en compuestos de molibdeno. Experimentos recientes sugieren

una configuración electrónica  $\text{Fe}^{2+}-\text{Mo}^{6+}$  [54] así como también que el Fe tiene un estado de oxidación intermedio entre 2+ y 3+ [55–58].

Algunos resultados sugieren que el compuesto SMFO presenta una configuración electrónica combinada  $\text{Fe}^{3-\delta}(3d^{5+\delta})-\text{O}-\text{Mo}^{5+\delta}(4d^{1-\delta})$  con  $0 < \delta < 1$  [59]. Como se muestra en la figura 2.11, la sub-red de los iones de Fe se encuentra acoplada ferromagnéticamente (FM) ya sea a través de un mecanismo de superintercambio en una configuración electrónica  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)-\text{O}-\text{Mo}^{5+}(4d^1)-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ , donde los iones de Fe y Mo con espines  $S = 5/2$  y  $S = 1/2$ , respectivamente, se acoplarán antiferromagnéticamente (AFM), o a través de un mecanismo de doble intercambio en una configuración electrónica  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)-\text{O}-\text{Mo}^{6+}(4d^0)-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ , donde el electrón extra es un electrón itinerante por unidad de fórmula (f.u. por sus siglas en inglés) [60]. De esta forma se genera una competencia entre ambos mecanismos de intercambio.

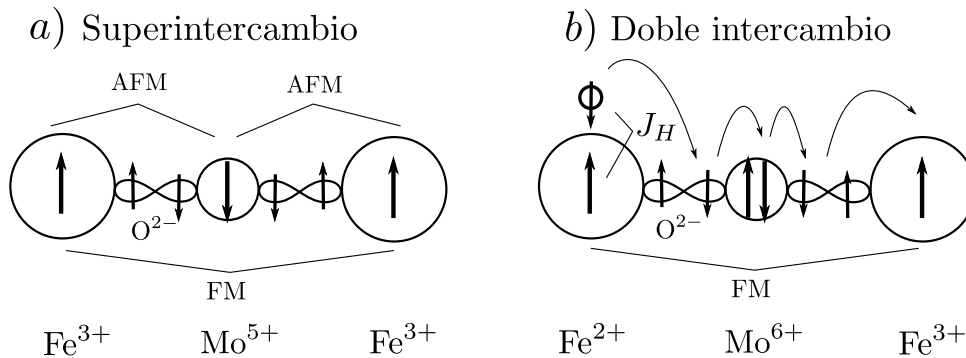


Figura 2.11: Mecanismo de superintercambio y doble intercambio para el acoplamiento ferromagnético de los iones de Fe en el compuesto SFMO.

Una de las principales características descubiertas en la perovskita doble SMFO, es que este compuesto presenta una alta temperatura de Curie  $T_C > 400\text{K}$  [21], como se observa en la figura 2.12a) la magnetización, y entonces el estado ferromagnético, se va perdiendo conforme aumenta la temperatura hasta que sucede la transición al estado paramagnético en la temperatura  $T_C \approx 415\text{K}$ . Si se considera una configuración electrónica  $\text{Fe}^{3+}-\text{Mo}^{5+}$  del SMFO, teóricamente la magnetización de saturación ( $M_s$ ) será igual a  $4\mu_B/\text{f.u.}$  a una

temperatura de 0K, de acuerdo con la ecuación

$$M_s = |g_J|\mu_B \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \right) = 4\mu_B \quad , \quad (2.1)$$

donde  $g_J = -2$  es el factor de Landé en el caso donde únicamente el espín contribuye al momento angular total. En la figura 2.12b) se reafirma este hecho al obtener experimentalmente [21] un valor de la magnetización de aproximadamente  $3\mu_B/\text{f.u.}$  a una temperatura relativamente baja ( $T = 4.2\text{K}$ ). La discrepancia con el valor ideal se debe a la energía térmica e imperfecciones cristalográficas de la muestra. Las imperfecciones se atribuyen principalmente a algún grado de desorden catiónico entre los componentes Fe/Mo, los cuales intercambian sus posiciones creando los llamados anti-sitios (AS). La presencia de antisitios de Fe ( $S = -1/2$ ) se ve reflejada en la aparición de estructura Fe–Fe, cuyos espines se acoplan en una configuración antiferromagnética [61] anulándose entre sí y afectando drásticamente el grado de magnetización total del sistema. En cambio las estructuras Mo–Mo no compensan la fuerte baja debida a los AS de Fe [62–64]. Con el fin de mantener un completo control del proceso de desordenamiento, el sistema no estequiométrico  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$  ha sido propuesto y estudiado [65–68] para dilucidar como la presencia de AS modifica el carácter medio-metálico de la muestra, en comparación con la composición ideal ( $x = 0$ ). Tanto experimentalmente [56–58] como a partir de simulaciones de Monte Carlo [64], se ha establecido que la relación entre  $M_s$  y la concentración  $x$  de AS toma la forma

$$M_s = 4\mu_B(1 - 2x) \quad , \quad (2.2)$$

donde ( $-1 \leq x \leq 1/3$ ).

La alta temperatura de Curie permite que la perovskita mantenga un estado ferromagnético bastante fuerte aún a temperatura ambiente ( $300\text{K}$ ). Como se muestra en la figura 2.12c), la magnetización de saturación es  $M_s = 2.2\mu_B$ , indicando una alta polarización de espín de alrededor del 60 %.

Por otro lado, es importante darse cuenta que la perovskita doble SMFO presenta un efecto de magnetorresistencia colosal, principalmente en presencia de campos magnéticos

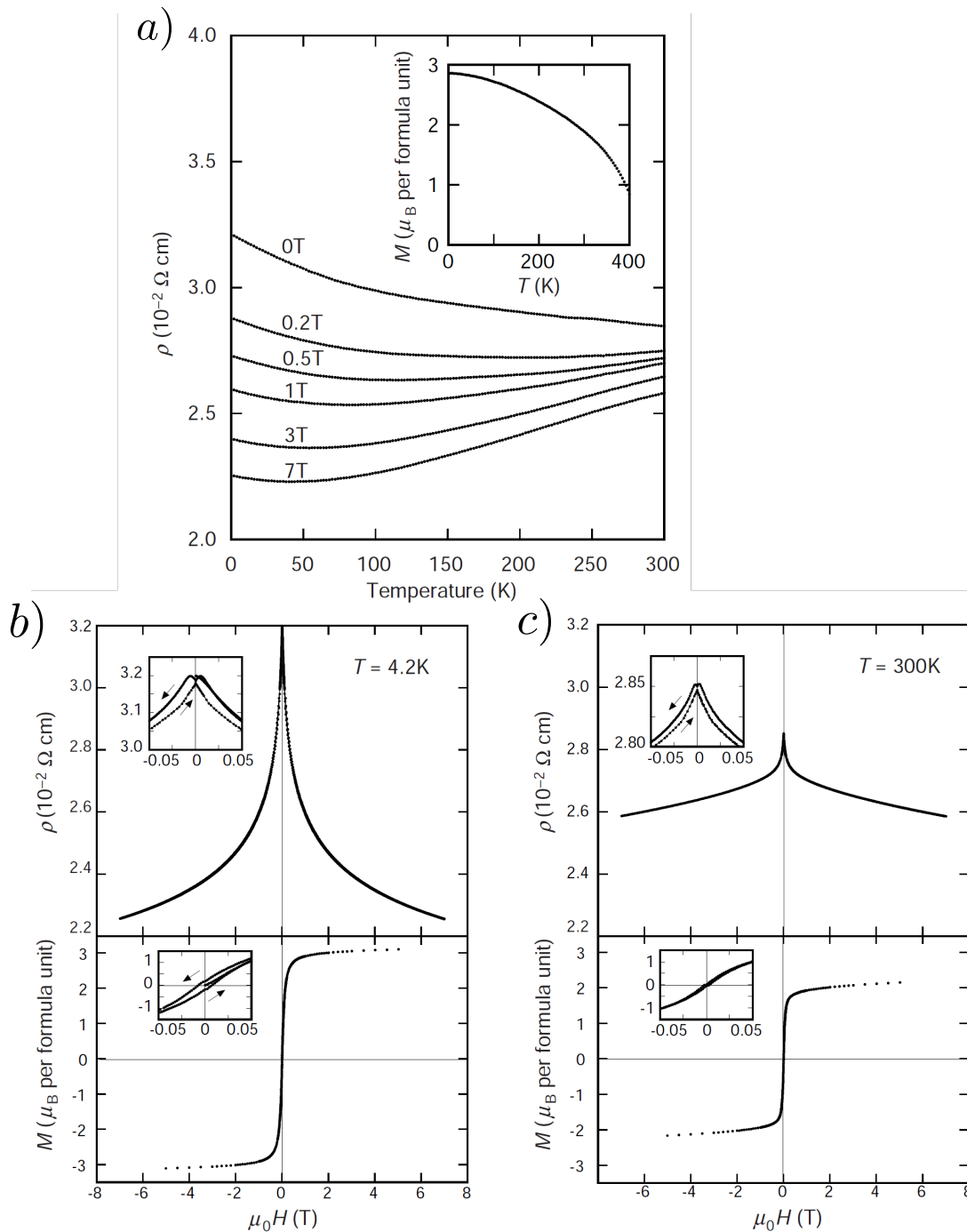


Figura 2.12: Resultados experimentales [21] que demuestran que el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  exhibe: a) magnetorresistencia colosal y una temperatura de Curie de aproximadamente  $415 \text{ K}$ , b) una magnetización de  $3\mu_B$  a  $4.2 \text{ K}$  y c) una fuerte magnetización a temperatura ambiente.



de baja intensidad ( $H < 1\text{T}$ ). Como se observa en a figura 2.12a), la MR decae conforme se aumenta el campo magnético a lo largo de todo el espectro de temperatura (0-300K). Sin embargo, el punto importante del efecto de MR en el sistema SFMO es que, a intensidades de campo magnético bajo ( $H < 0,5\text{T}$ ), ésta disminuye más lentamente con la temperatura en comparación con las manganitas y la magnetita. Además, el efecto sigue siendo muy fuerte a temperatura ambiente, convirtiéndolo en un importante material para potenciales aplicaciones en el área de la espintrónica.

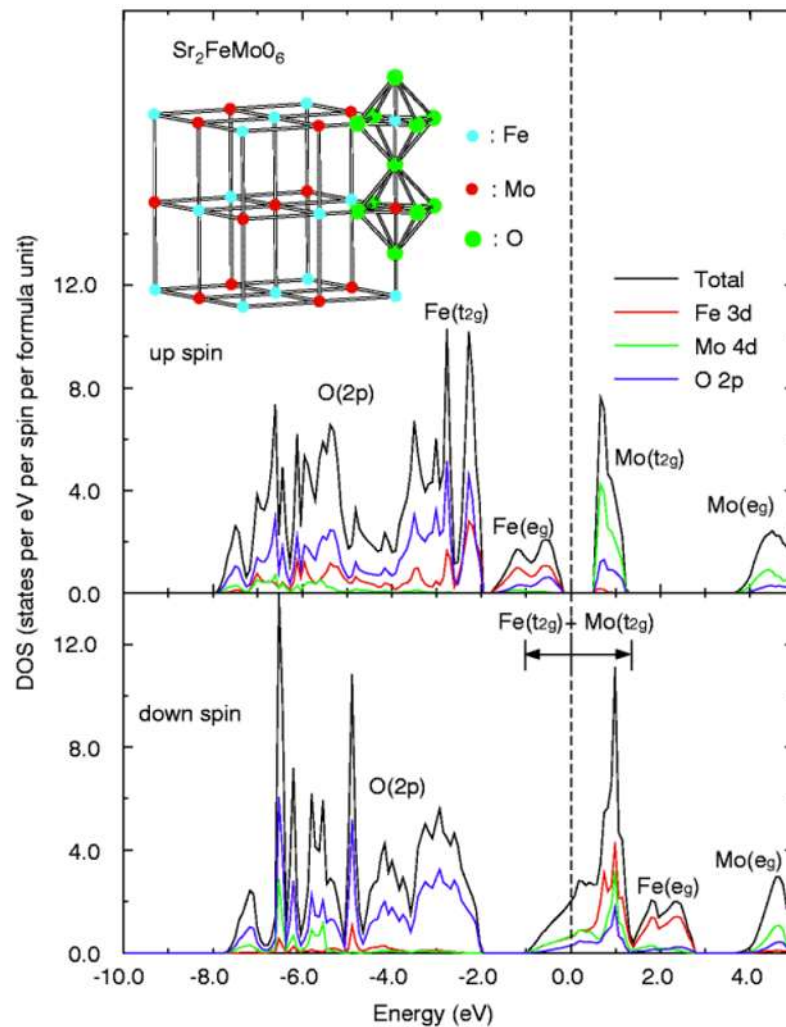


Figura 2.13: Densidad de estados de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , donde se demuestra su carácter medio-metálico: para el canal de espín *up* es aislante mientras que para el canal de espín *down* es un conductor.

Otra característica importante es su carácter medio-metálico del compuesto SFMO, como se puede apreciar de la densidad de estados [21] que se muestra en la figura 2.13. En el canal de espín *down* ( $\downarrow$ ) las sub-bandas  $\text{Fe}(t_{2g})$ – $\text{Mo}(t_{2g})$  forman una banda de conducción, ya que éstas se encuentran sobre el nivel de Fermi  $\varepsilon_F$ , implicando que el SFMO exhiba un carácter metálico para este canal. Por otro lado, en el canal de espín *up* ( $\uparrow$ ) aparece un *gap* (banda prohibida) sobre el nivel de Fermi, separando la sub-banda de valencia  $\text{Fe}(e_g)$  de la banda de conducción  $\text{Mo}(t_{2g})$ , lo cual conlleva a un comportamiento de aislante para estos electrones con espín *up*. El ancho de este *gap* es aproximadamente de 0.8eV. La contribución a la densidad de estados debida a los orbitales de  $\text{Sr}^{2+}(4p^65s^0)$  y  $\text{O}^{2-}(2p^6)$  es nula, ya que éstos se encuentran muy por debajo del nivel de Fermi para ambos canales del espín. Para el caso donde la SMFO presenta un carácter perfectamente medio-metálico la polarización será

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = 1 \quad , \quad (2.3)$$

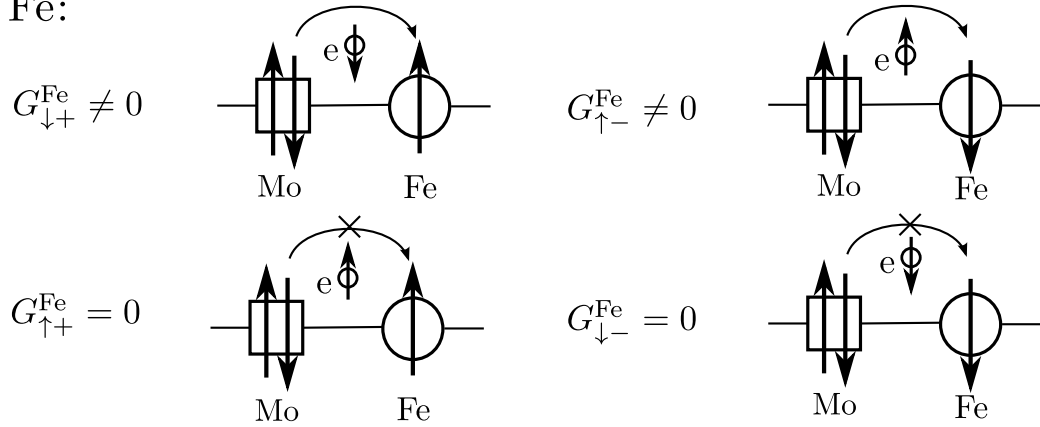
lo cual corresponde a un 100 % para espín *down* en el nivel de Fermi, ya que  $N_{\uparrow} = 0$  en esta energía.

### 2.3. Densidad de estados del sistema SFMO: caso ordenado

En este modelo consideramos los iones de  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  y  $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$  dispuestos en una red de Bethe con número de coordinación  $Z$ . Con el fin de obtener la densidad de estados de la red propuesta, calculamos las respectivas funciones de Green para ambos sitios (Fe y Mo) usando la teoría RPE descrita en el capítulo anterior. En la figura 2.14 mostramos la disposición de las funciones que participan en la conducción a partir del posible *hopping* de los electrones itinerantes sobre cada uno de los iones. Para el caso de los sitios de Fe, cuyos sitios se encuentran con un acoplamiento ferromagnético, solo es posible el *hopping* para aquellos electrones con espín contrario al espín localizado del Fe, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, por lo que únicamente las funciones de Green  $G_{\downarrow+}^{\text{Fe}}$  y  $G_{\uparrow-}^{\text{Fe}}$  participan

en la conducción (ver Fig. 2.14a)). Par el caso del Mo, cuyos sitios se encuentran en un estado neutro de espín, tanto los electrones con espín *up* como los electrones con espín *down* pueden saltar a este sitio a través de un un mecanismo de superintercambio, por lo que las funciones de Green  $G_{\uparrow}^{\text{Mo}}$  y  $G_{\downarrow}^{\text{Mo}}$  también contribuyen en la conducción.

a) Fe:



b) Mo:

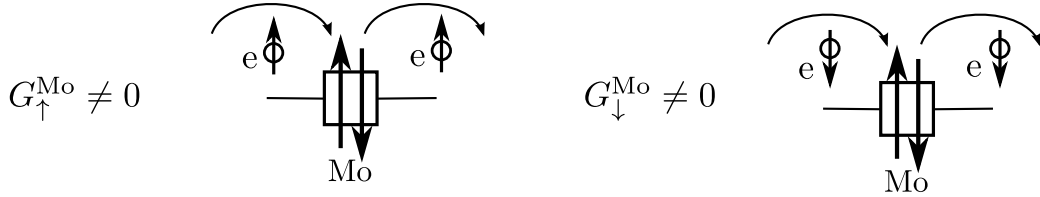


Figura 2.14: Descripción de las funciones de Green para una configuración electrónica  $\text{Mo}^{6+} - \text{Fe}^{3+}$ .

Para determinar la densidad de estados de los electrones tanto para espín *up* como espín *down*, se utiliza el formalismo de las funciones de Green y la técnica RPE, discutidos en el capítulo anterior.

• Para el caso de espín *down* tendremos, de acuerdo a las ecuaciones (1.54) y (1.55), las siguientes funciones de Green

$$G_{\downarrow+}^{\text{Fe}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - Zt^2 g_{\downarrow}^{\text{Mo}}(\omega)} \quad (2.4)$$

y

$$G_{\downarrow}^{\text{Mo}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - Zt^2 g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}(\omega) \nu_+} \quad (2.5)$$

donde (de las ecuaciones (1.58) y (1.59))

$$g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - (Z - 1)t^2 g_{\downarrow}^{\text{Mo}}(\omega)} \quad (2.6)$$

y

$$g_{\downarrow}^{\text{Mo}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - (Z - 1)t^2 g_{\downarrow}^{\text{Fe}}(\omega)\nu_+} \quad , \quad (2.7)$$

los términos  $\varepsilon_{\text{Fe}}$  y  $\varepsilon_{\text{Mo}}$  son las energías de ocupación en los sitios;  $t$  es el *hopping* de un sitio de Mo al sitio de Fe y viceversa; y el término  $\nu_+$  corresponde a la probabilidad de encontrar en el sitio de Fe un espín localizado *up*, el cual está dado por la ecuación (1.94).

Resolviendo las ecuaciones simultáneas (2.6) y (2.7), tendremos que

$$g_{\downarrow+}^{\text{Fe}} = \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_+ - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+} \pm \sqrt{\left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_+ - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+}\right]^2 - \frac{\omega_{\text{Mo}}}{Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+}} \quad (2.8)$$

y

$$g_{\downarrow}^{\text{Mo}} = \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_+)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}} \pm \sqrt{\left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_+)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}}\right]^2 - \frac{\omega_{\text{Fe}}}{Kt^2\omega_{\text{Mo}}}} \quad , \quad (2.9)$$

donde

$$\omega_{\text{Fe}} = \omega - \varepsilon_{\text{Fe}} \quad , \quad \omega_{\text{Mo}} = \omega - \varepsilon_{\text{Mo}} \quad (2.10)$$

y  $K = Z - 1$  es la conectividad.

Para que las funciones de Green anteriores  $g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}$  y  $g_{\downarrow}^{\text{Mo}}$  contengan una parte imaginaria, debe suceder que

$$\frac{\omega_{\text{Mo}}}{Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+} > \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_+ - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+}\right]^2 \quad (2.11)$$

y

$$\frac{\omega_{\text{Fe}}}{Kt^2\omega_{\text{Mo}}} > \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_+)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}}\right]^2 \quad , \quad (2.12)$$

respectivamente. Esto implica que

$$\begin{aligned} g_{\downarrow+}^{\text{Fe}} &= \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_+ - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+} \pm i\sqrt{\frac{\omega_{\text{Mo}}}{Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+} - \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_+ - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_+}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}) \pm i\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

y que

$$\begin{aligned} g_{\downarrow}^{\text{Mo}} &= \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_+)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}} \pm i\sqrt{\frac{\omega_{\text{Fe}}}{Kt^2\omega_{\text{Mo}}} - \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_+)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}}) \pm i\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}}) . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Sustituyendo estas expresiones en las ecuaciones (2.4) y (2.5), respectivamente, tendremos

$$\begin{aligned} G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} &= \frac{1}{\omega_{\text{Fe}} - Zt^2 [\text{Re}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}}) \pm i\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})]} \\ &= \frac{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})] \pm iZt^2\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})}{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})]^2 + [Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})]^2} , \end{aligned} \quad (2.15)$$

y

$$\begin{aligned} G_{\downarrow}^{\text{Mo}} &= \frac{1}{\omega_{\text{Mo}} - Zt^2 [\text{Re}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}}) \pm i\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})] \nu_+} \\ &= \frac{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+] \pm iZt^2\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+}{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+]^2 + [Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+]^2} . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Finalmente, de acuerdo a la definición de la densidad de estados (Ec. 1.32), obtenemos las ecuaciones buscadas

$$\rho_{\downarrow+}^{\text{Fe}} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} \} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})}{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})]^2 + [Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow}^{\text{Mo}})]^2} \right\} , \quad (2.17)$$

y

$$\rho_{\downarrow}^{\text{Mo}} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{\downarrow}^{\text{Mo}} \} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+}{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2\text{Re}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+]^2 + [Zt^2\text{Im}(g_{\downarrow+}^{\text{Fe}})\nu_+]^2} \right\} . \quad (2.18)$$

• Para el caso de espín *up* procedemos de manera análoga. Las funciones de Green respectivas a este caso son

$$G_{\uparrow-}^{\text{Fe}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - Zt^2 g_{\uparrow-}^{\text{Mo}}(\omega)} \quad (2.19)$$

y

$$G_{\uparrow}^{\text{Mo}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - Zt^2 g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}(\omega)\nu_-} , \quad (2.20)$$

donde  $\nu_-$  esta dado por la ecuación (1.94), y además

$$g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - (Z-1)t^2 g_{\uparrow}^{\text{Mo}}(\omega)} \quad (2.21)$$

y

$$g_{\uparrow}^{\text{Mo}}(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - (Z-1)t^2 g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}(\omega)\nu_-} . \quad (2.22)$$

Resolviendo las ecuaciones simultáneas (2.21) y (2.22), tendremos que

$$\begin{aligned} g_{\uparrow-}^{\text{Fe}} &= \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_- - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_-} \pm i\sqrt{\frac{\omega_{\text{Mo}}}{Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_-} - \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(\nu_- - 1)}{2Kt^2\omega_{\text{Fe}}\nu_-}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \pm i\text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

y

$$\begin{aligned} g_{\uparrow}^{\text{Mo}} &= \frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_-)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}} \pm i\sqrt{\frac{\omega_{\text{Fe}}}{Kt^2\omega_{\text{Mo}}} - \left[\frac{\omega_{\text{Fe}}\omega_{\text{Mo}} + Kt^2(1 - \nu_-)}{2Kt^2\omega_{\text{Mo}}}\right]^2} \\ &\equiv \text{Re}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}}) \pm i\text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}}) , \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde  $\omega_{\text{Fe}}$  y  $\omega_{\text{Mo}}$  están dados por la ecuación (2.10). Sustituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones (2.19) y (2.20), respectivamente, obtenemos

$$\begin{aligned} G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} &= \frac{1}{\omega_{\text{Fe}} - Zt^2 [\text{Re}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}}) \pm i\text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})]} \\ &= \frac{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2\text{Re}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})] \pm iZt^2\text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})}{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2\text{Re}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})]^2 + [Zt^2\text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})]^2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

y

$$\begin{aligned}
 G_{\uparrow}^{\text{Mo}} &= \frac{1}{\omega_{\text{Mo}} - Zt^2 [\text{Re}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \pm i\text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}})] \nu_-} \\
 &= \frac{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2 \text{Re}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-] \pm i Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-}{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2 \text{Re}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-]^2 + [Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-]^2} , \tag{2.26}
 \end{aligned}$$

por lo tanto la densidad de estados para ambas funciones estará dada por

$$\rho_{\uparrow-}^{\text{Fe}} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} \} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})}{[\omega_{\text{Fe}} - Zt^2 \text{Re}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})]^2 + [Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow}^{\text{Mo}})]^2} \right\} , \tag{2.27}$$

$$\rho_{\uparrow}^{\text{Mo}} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{\uparrow}^{\text{Mo}} \} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-}{[\omega_{\text{Mo}} - Zt^2 \text{Re}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-]^2 + [Zt^2 \text{Im}(g_{\uparrow-}^{\text{Fe}}) \nu_-]^2} \right\} \tag{2.28}$$

Para el caso límite donde la conectividad  $Z \rightarrow \infty$ , se tendrá que  $zt^2 = (z - 1)t^2 = W^2/4$ , donde  $W$  es la mitad del ancho de banda, esto implica que

$$G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} = g_{\downarrow+}^{\text{Fe}} , \quad G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} = g_{\uparrow-}^{\text{Fe}} , \quad G_{\uparrow}^{\text{Mo}} = g_{\uparrow}^{\text{Mo}} \quad \text{y} \quad G_{\downarrow}^{\text{Mo}} = g_{\downarrow}^{\text{Mo}} . \tag{2.29}$$

Entonces, se tendrán las siguientes ecuaciones

$$G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow}^{\text{Mo}}} , \tag{2.30}$$

$$G_{\downarrow}^{\text{Mo}} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} \nu_+} , \tag{2.31}$$

$$G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Fe}} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow}^{\text{Mo}}} \tag{2.32}$$

y

$$G_{\uparrow}^{\text{Mo}} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\text{Mo}} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} \nu_-} . \quad (2.33)$$

Como hemos hecho anteriormente, estas ecuaciones pueden ser resueltas para obtener las densidades de estados respectivas para cada función de Green.

## 2.4. Correlación electrónica en el sistema SFMO

En nuestro modelo proponemos un hamiltoniano que considera las siguientes contribuciones: el término de amarre fuerte, el cual toma en cuenta la energía cinética de los electrones itinerantes, y el término de correlación electrónica, donde se toman en cuenta tanto la interacción electrón-electrón (de Hubbard), como la interacción de intercambio. Entonces las ecuaciones de Green bajo estas consideraciones serán

$$G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{\text{Fe}} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow}^{\text{Mo}}} , \quad (2.34)$$

$$G_{\downarrow}^{\text{Mo}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{\text{Mo}} - \frac{W^2}{4} G_{\downarrow+}^{\text{Fe}} \nu_+} , \quad (2.35)$$

$$G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{\text{Fe}} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow}^{\text{Mo}}} \quad (2.36)$$

y

$$G_{\uparrow}^{\text{Mo}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\varepsilon}_{\text{Mo}} - \frac{W^2}{4} G_{\uparrow-}^{\text{Fe}} \nu_-} . \quad (2.37)$$

donde  $\tilde{\varepsilon}_{\text{Fe}}$  y  $\tilde{\varepsilon}_{\text{Mo}}$  son las energías de sitio bajo el efecto de la correlación. Para calcularlas partimos del hamiltoniano total dado por

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{Fe}} + \hat{H}^{\text{Mo}} , \quad (2.38)$$



donde

$$\hat{H}^{\text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Fe}} \sum_{i(\text{Fe}),\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \sum_{\substack{\langle i,j \rangle, \sigma \\ i \neq j}} t_{ij} a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + (U^{\text{Fe}} - J^{\text{Fe}}) \sum_{\substack{i,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'\sigma} , \quad (2.39)$$

y

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{Mo}} = & \varepsilon_{\text{Mo}} \sum_{j(\text{Mo}),\sigma} b_{j,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + \sum_{\substack{\langle i,j \rangle, \sigma \\ i \neq j}} t_{ij} b_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + (U^{\text{Mo}} + 2J^{\text{Mo}}) \sum_{j,\nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} \\ & + U^{\text{Mo}} \sum_{\substack{j,\nu,\nu' \\ (\nu \neq \nu')}} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu'\downarrow} + (U^{\text{Mo}} - J^{\text{Mo}}) \sum_{\substack{j,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma} . \end{aligned} \quad (2.40)$$

son los hamiltonianos para cada uno de los sitios Fe (con índice  $i$ ) y Mo (con índice  $j$ ), respectivamente. Los términos  $a^\dagger(a)$  y  $b^\dagger(b)$  son los operadores de creación (aniquilación) para los sitios de Fe y Mo, respectivamente. El término  $n = c^\dagger c$  es el operador de ocupación, y las etiquetas  $\nu$  y  $\nu'$  corresponden a los tres orbitales degenerados  $t_{2g}$ .

Luego utilizamos una aproximación de campo medio, la cual esta dada de la siguiente manera

$$\begin{aligned} n_A n_B &= [n_A + \langle n_A \rangle - \langle n_A \rangle] [n_B + \langle n_B \rangle - \langle n_B \rangle] \\ &= \langle n_A \rangle \langle n_B \rangle + \langle n_A \rangle (n_B - \langle n_B \rangle) + (n_A - \langle n_A \rangle) \langle n_B \rangle \\ &\quad + (n_A - \langle n_A \rangle) (n_B - \langle n_B \rangle) \\ &\approx \langle n_A \rangle n_B + n_A \langle n_B \rangle - \langle n_A \rangle \langle n_B \rangle , \end{aligned} \quad (2.41)$$

donde hemos supuesto que

$$(n_A - \langle n_A \rangle) (n_B - \langle n_B \rangle) \approx 0 . \quad (2.42)$$

- Para el caso del sitio de Fe, el hamiltoniano será

$$\begin{aligned} \hat{H}_c^{\text{Fe}} &= (U^{\text{Fe}} - J^{\text{Fe}}) \sum_{\substack{i,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'\sigma} \\ &\approx (U^{\text{Fe}} - J^{\text{Fe}}) \sum_{\substack{i,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} (\langle n_{i\nu\sigma} \rangle n_{i\nu'\sigma} + n_{i\nu\sigma} \langle n_{i\nu'\sigma} \rangle - \langle n_{i\nu\sigma} \rangle \langle n_{i\nu'\sigma} \rangle) . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Debido a la degeneración de los tres orbitales  $t_{2g}$

$$\langle n_{j,\nu,\sigma} \rangle = \frac{\langle n_{j,\sigma} \rangle}{3} ; \quad \nu = 1, 2, 3 . \quad (2.44)$$

Sustituyendo en la ecuación (2.44) obtenemos lo siguiente

$$\hat{H}_c^{\text{Fe}} \approx \frac{2}{3} U_{eff}^{\text{Fe}} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle n_{j,\nu,\sigma} - \frac{1}{3} U_{eff}^{\text{Fe}} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle^2 , \quad (2.45)$$

donde  $U_{eff}^{\text{Fe}} = U^{\text{Fe}} - J^{\text{Fe}}$  es la energía efectiva del modelo de Hubbard. Por lo tanto, la energía de un electrón que se encuentra sobre el sitio de Fe estará dada por

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{\text{Fe}} &= \langle \mathbf{R}_i \downarrow | \hat{H}_{\text{TB}}^{\text{Fe}} + \hat{H}_c^{\text{Fe}} | \mathbf{R}_i \downarrow \rangle \\ &= \varepsilon_{\text{Fe}} + \frac{2}{3} U_{eff}^{\text{Fe}} \langle n_{\downarrow}^{\text{Fe}} \rangle , \end{aligned} \quad (2.46)$$

donde la función de Wannier  $|\mathbf{R}_i \downarrow\rangle$  (Ec. (2.8)) toma esta forma, porque solo un electrón con espín *down* puede saltar sobre un sitio de Fe.

- Para el caso del sitio de Mo procedemos de manera análoga, por lo que tendremos

$$\begin{aligned} \hat{H}_c^{\text{Mo}} &= (U^{\text{Mo}} + 2J^{\text{Mo}}) \sum_{j,\nu} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} + U^{\text{Mo}} \sum_{\substack{j,\nu,\nu' \\ (\nu \neq \nu')}} n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu'\downarrow} \\ &+ (U^{\text{Mo}} - J^{\text{Mo}}) \sum_{\substack{j,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma} \\ &\approx (U^{\text{Mo}} + 2J^{\text{Mo}}) \sum_{j,\nu} (\langle n_{j\nu\uparrow} \rangle n_{j\nu\downarrow} + n_{j\nu\uparrow} \langle n_{j\nu\downarrow} \rangle - \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle \langle n_{j\nu\downarrow} \rangle) \\ &+ U^{\text{Mo}} \sum_{\substack{j,\nu,\nu' \\ (\nu \neq \nu')}} (\langle n_{j\nu\uparrow} \rangle n_{j\nu'\downarrow} + n_{j\nu\uparrow} \langle n_{j\nu'\downarrow} \rangle - \langle n_{j\nu\uparrow} \rangle \langle n_{j\nu'\downarrow} \rangle) \\ &+ (U^{\text{Mo}} - J^{\text{Mo}}) \sum_{\substack{j,\nu,\nu',\sigma \\ (\nu \neq \nu')}} (\langle n_{j\nu\sigma} \rangle n_{j\nu'\sigma} + n_{j\nu\sigma} \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle - \langle n_{j\nu\sigma} \rangle \langle n_{j\nu'\sigma} \rangle) . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Utilizando la ecuación (2.44) obtenemos la expresión

$$\begin{aligned} \hat{H}_c^{\text{Mo}} &\approx \left( U^{\text{Mo}} + \frac{2}{3} J^{\text{Mo}} \right) \left[ \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,-\sigma} \rangle n_{j,\nu,\sigma} - \sum_j \langle n_{j,\uparrow} \rangle \langle n_{j,\downarrow} \rangle \right] \\ &+ U_{eff}^{\text{Mo}} \left[ \frac{2}{3} \sum_{j,\nu,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle n_{j,\nu,\sigma} - \frac{1}{3} \sum_{j,\sigma} \langle n_{j,\sigma} \rangle^2 \right] , \end{aligned} \quad (2.48)$$

donde  $U_{eff}^{Mo} = U^{Mo} - J^{Mo}$ . Por lo tanto, la energía de un electrón sobre el sitio de Mo estará dada por

$$\begin{aligned}\tilde{\varepsilon}_{Mo,\sigma} &= \langle \mathbf{R}_j\sigma | \hat{H}_{TB}^{Mo} + \hat{H}_c^{Mo} | \mathbf{R}_j\sigma \rangle \\ &= \varepsilon_{Mo} + \left( U^{Mo} + \frac{2}{3} J^{Mo} \right) \langle n_{-\sigma}^{Mo} \rangle + \frac{2}{3} U_{eff}^{Mo} \langle n_{\sigma}^{Mo} \rangle .\end{aligned}\quad (2.49)$$

Nótese que en caso del Mo, tanto un electrón con espín *up* como uno con espín *down* pueden saltar a este sitio.

La energía de transferencia de carga efectiva,  $\Delta$ , es importante para determinar la densidad de estados y por lo tanto las propiedades termodinámicas del sistema SMFO. Esta energía, cuando se considera la correlación electrónica, estará dada de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\Delta &\equiv \tilde{\varepsilon}_{Mo,\downarrow} - \tilde{\varepsilon}_{Fe} \\ &= \Delta_0 + \frac{2}{3} U_{eff}^{Mo} \langle n_{\downarrow}^{Mo} \rangle^0 - \frac{2}{3} U_{eff}^{Fe} \langle n_{\downarrow}^{Fe} \rangle^0 ,\end{aligned}\quad (2.50)$$

donde

$$\Delta_0 \equiv \varepsilon_{Mo} - \varepsilon_{Fe} . \quad (2.51)$$

$\Delta_0$  es la transferencia de carga en ausencia de correlación. Note que solo hemos escogido los electrones con espín *down* ya que el sistema SMFO es conductor en este canal. El superíndice 0 alude al caso totalmente ordenado, es decir, a una red sin presencia de impurezas ni antisitios.



### 3. Resultados y discusión

En este capítulo se calculó la temperatura de Curie del sistema estequiométrico completamente ordenado en el cual hemos incluido el efecto de la correlación electrónica a través del modelo de Hubbard. En estos resultados consideramos  $\Delta = 0$ , y de acuerdo a cálculos *ab initio*, tomamos los valores de energía  $U_{eff}^{Fe} = 3W$ ,  $U_{eff}^{Mo} = W$  y  $J^{Mo} = \frac{W}{6}$  por lo que la ecuación (2.50) se reescribe como

$$\Delta_0 = \frac{2}{3}nW \quad , \quad (3.1)$$

ya que para este caso

$$\langle n_{\downarrow}^{Fe} \rangle^0 = \langle n_{\downarrow}^{Mo} \rangle^0 = \frac{n}{2} \quad , \quad (3.2)$$

donde

$$n = 3 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(m, E) dE \quad (3.3)$$

es el llenado de la banda (número de electrones de conducción). El factor de 3 se debe a la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$ .

En la figura 3.15 se muestra la densidad de estados como función de la energía para  $n = 1$ ,  $W = 4$  y para diferentes valores de la magnetización. También se muestra el nivel de Fermi para cada uno de estos valores. Para el caso de  $m = 1$  se observa el carácter medio-metálico del sistema, ya que la banda de valencia dispone de estados que únicamente pueden ser ocupados por electrones itinerantes con espín *down*, implicando que el sistema sea metálico para este canal y aislante para el canal de espín *up*. A medida que la magnetización disminuye el carácter medio-metálico se va perdiendo, dando la posibilidad de que los electrones itinerantes ocupen estados con espín *up* a nivel de Fermi.

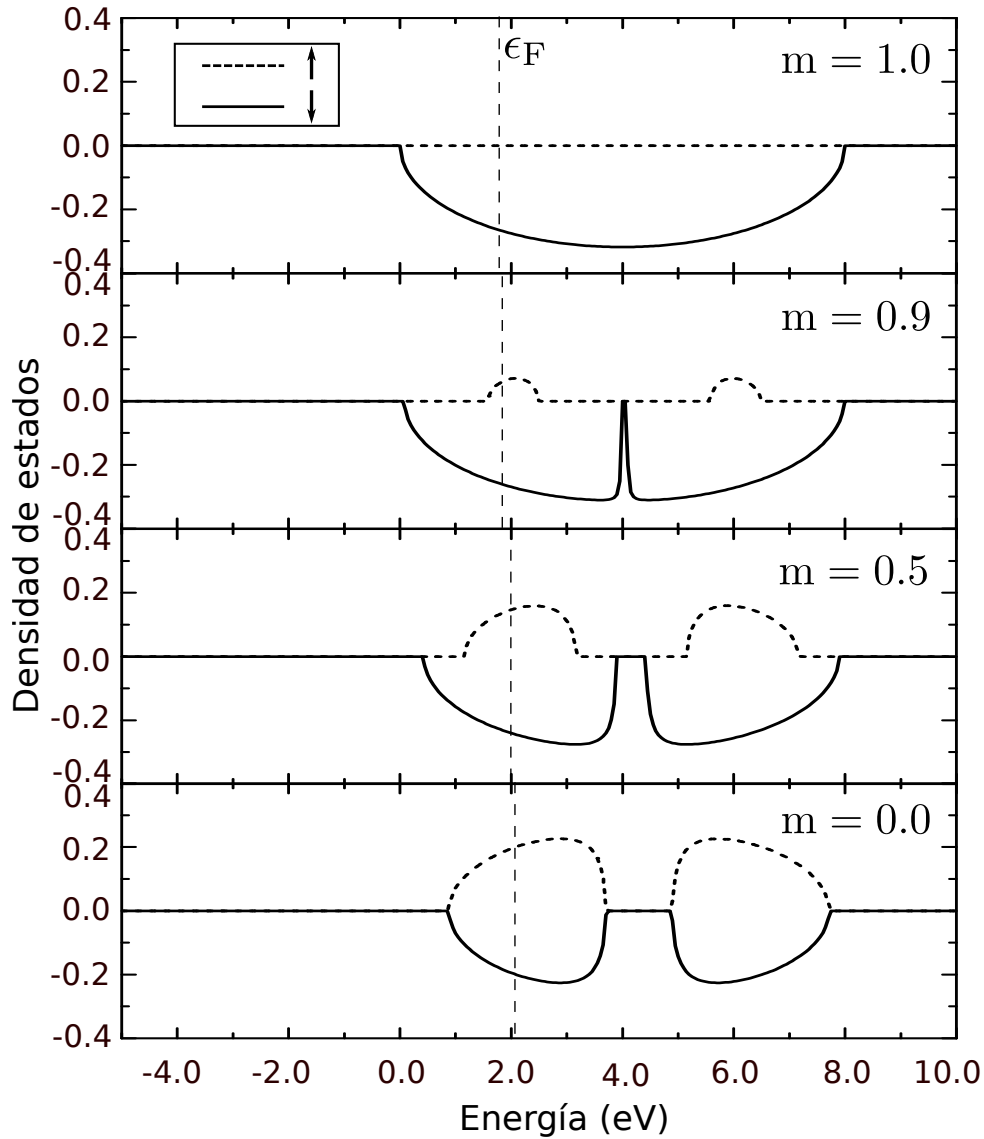


Figura 3.15: Densidad de estados del sistema SMFO como función de la energía para  $n = 1$ ,  $W = 4$  y para valores de la magnetización ( $m$ ) de 1.0, 0.9, 0.5 y 0.0. También se muestra la energía de Fermi ( $\epsilon_F$ ) para cada caso.

Esto se debe a que los espines del Fe tienen la posibilidad de cambiar su orientación, lo cual permite que los electrones itinerantes con espín  $up$  participen en cierta medida en la conducción. En el caso donde la magnetización se anula ( $m = 0$ ), tenemos que el sistema tiene un comportamiento paramagnético, implicando que en la conducción del sistema no haya distinción en el estado de espín de los electrones por lo que la banda de valencia

será ocupada de igual manera por ambos canales de espín. Además, se observa que la densidad de estados sufre un corrimiento de energía del orden de 4eV en comparación con el caso donde no se toma en cuenta el efecto de la correlación electrónica [69, 70].

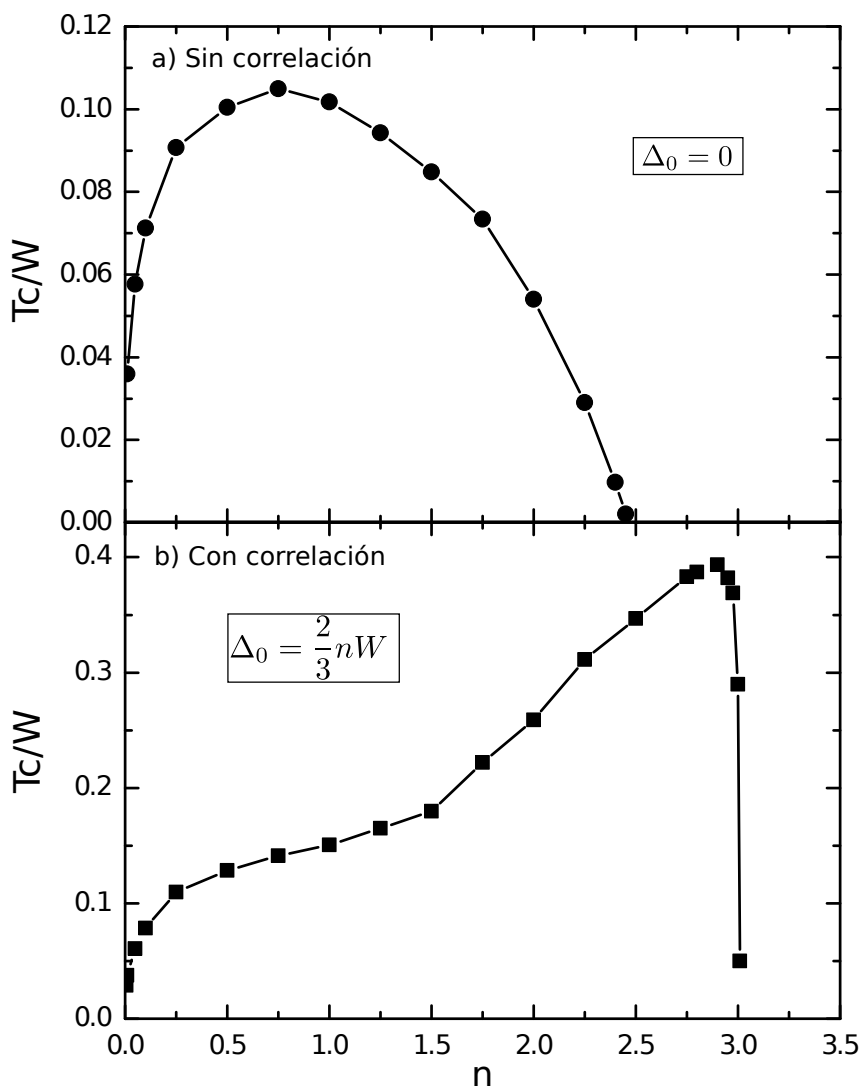


Figura 3.16: Temperatura de Curie del sistema SFMO para el caso: a) sin correlación y b) con correlación.

En la figura 3.16 se muestra la temperatura de Curie como función del llenado de la banda ( $n$ ). En la figura 3.16a) se calculó la  $T_C$  para un sistema en el que no se toma en cuenta la correlación electrónica y para  $\Delta_0 = 0$ . En esta gráfica se puede observar que  $n = 1$  se obtiene un valor de  $T_C/W$  de aproximadamente 0.1. El máximo valor se alcanza

cuando de  $n \approx 0.75$  y a partir de este punto, al aumentar  $n$ ,  $T_C/W$  decrece hasta llegar a 0. Para el caso de  $n = 2$ , correspondiente a un sistema donde se sustituye el sitio de molibdeno por renio, es decir,  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  (SFRO), se obtiene un valor de  $T_C/W$  menor en comparación con el caso del SFMO. En la figura 3.16b), se obtuvo un incremento considerable de  $T_C/W$  debido al efecto de la correlación electrónica. Además se observa un comportamiento totalmente distinto, ya que  $T_C/W$  aumenta conforme  $n$  crece hasta que alcanza un valor máximo en  $n \approx 2.8$  y a partir de este punto, cae drásticamente a valores muy pequeños.

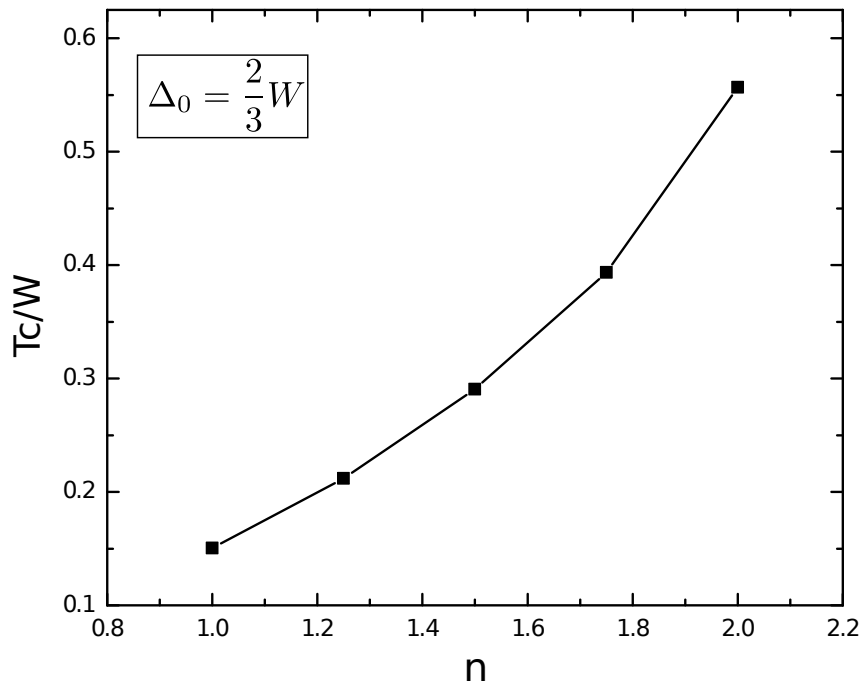


Figura 3.17: Temperatura de Curie para el sistema SFMO en función del llenado de banda, donde se toma en cuenta la correlación electrónica manteniendo constante  $\Delta_0 = 2W/3$ .

En la figura 3.17 se muestran los cálculos de la temperatura de Curie en función del llenado de banda para un valor de  $\Delta_0 = \frac{2}{3}W$  con el cual fijamos  $\Delta = 0$ . Nuevamente el valor  $n = 1$  corresponde al sistema SFMO. En esta gráfica se observa que el valor de  $T_C/W$  aumenta pronunciadamente al incrementar el número de electrones de conducción, lo cual se logra si se sustituyen los sitios divalentes de Sr con iones trivalentes tales como los iones de La, en el sistema  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$  [71, 72].



# Conclusiones

Entre los puntos más importantes de este trabajo destacan los siguientes:

- La densidad de estados demuestra el carácter medio metálico de la doble perovskita ordenada  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Con  $m = 1$ , el sistema es conductor para el canal de espín *down*, mientras que es aislante para el canal de espín *up*. Con la disminución de la magnetización la propiedad medio-metálica se va perdiendo, hasta que a  $m = 0$ , el espín de los electrones deja de ser relevante en la conducción.

- En un sistema, donde no se toma en cuenta la correlación electrónica, la temperatura de Curie aumenta conforme el número de electrones disponibles para la conducción ( $n$ ) crece. Se obtiene un valor máximo para  $n \approx 0.75$  y a partir de este punto su valor cae de forma suave hasta llegar a cero.

- En el sistema con correlación electrónica, la densidad de estados sufre un corrimiento en la energía (aproximadamente 4eV) y la temperatura de Curie aumenta considerablemente. El máximo valor de la  $T_C$  se encuentra para  $n \approx 2.8$ , de modo que el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ( $n = 1$ ) exhibe un valor menor de  $T_C$  en comparación con el compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  ( $n = 2$ ).

- La temperatura de Curie del compuesto  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  aumenta si se dopa el sistema con iones trivalentes (como el La) en lugar de los iones divalentes (como el Sr). Por ejemplo, si se considera el sistema  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeMoO}_6$ .

- Como conclusión general, el efecto de la correlación electrónica resulta ser de gran importancia para explicar las propiedades termodinámicas de la doble perovskita  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .



# Bibliografía

- [1] G.C. Lombardi and G.E. Bianchi, *Spintronics: Materials, Applications and Devices*, Nova Science Publishers Inc., New York (2009).
- [2] Y.B. Xu and S.M. Thomson, *Spintronic Materials and Technology*, Taylor & Francis Group, New York (2007).
- [3] Claudia Felser, Gerhard H Fecher, *Spintronics: From materials to devices*, Springer, Berlin Heidelberg (2013).
- [4] Teruya Shinjo, *Nanomagnetism and Spintronics*, Elsevier, London (2014).
- [5] D.D. Awschalom, D. Loss and N. Samarth, *Semiconductor spintronics and quantum computation*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2002).
- [6] W. Thomson, *On the electro-dynamic qualities of metals: effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron*, Proc. R. Soc. London Ser. A **8**, 546 (1857).
- [7] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phy. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [8] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).

- [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] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham and R. Mahesh, *Giant magnetoresistance and related properties of rare-earth manganates and other oxide systems*, Chem. Mater. **8**, 2421 (1996).
- [12] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Spin-Tunneling in ferromagnetic junctions*, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 381 (1999).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] R.A. de Groot and F.M. Mueller. *New class of materials: half-metallic ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [16] J.M.D. Coey and C.L. Chien, *Half-Metallic Ferromagnetic Oxides*, MRS Bulletin **28**, 720 (2003).
- [17] W.E. Pickett, *Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets*, Phys. Rev. B **57**, 10613 (1998).
- [18] 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).

- 
- [19] 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).
- [20] D. Serrate, J.M. de Teresa and M.R. Ibarra, *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*, J. Phys. Condens. Matter **19**, 023201 (2007).
- [21] 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).
- [22] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin (2006).
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Jonh Wiley & Sons Inc., 7th ed., New York (1996).
- [24] R.A. Jishi, *Feynman diagram techniques in condensed matter physics*, Cambridge University press, New York (2013).
- [25] N.F. Mott, *The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals*, Proc. Phys. Soc. A **62**, 416 (1949).
- [26] J. Hubbard, (I) *Electron correlations in narrow energy bands*, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963);
- [27] J. Hubbard, (II) *Electron correlations in narrow energy bands: The degenerate band case*, Proc. Roy. Soc. **277**, 237 (1964);
- [28] J. Hubbard, (III) *Electron correlations in narrow energy bands: An improved solution*, Proc. Roy. Soc. **281**, 401 (1965).
- [29] N.F. Mott, *Metal-insulator transition*, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
- [30] N.F. Mott, *Metal-insulator transitions*, Taylor & Francis Ltd., London; New York, 2ed. (1990).

- [31] W. Heitler and F. London, *Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik*, Zeits. Phys. **44**, 455 (1927).
- [32] W. Heisenberg, *Zur theorie des ferromagnetismus*, Zeits. Phys. **49**, 619 (1928).
- [33] E. Ising, *Beitrag zur theorie des ferromagnetismus*, Zeits. Phys. **31**, 253 (1925).
- [34] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons*, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [35] T. Kasuya, *A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model*, Prog. Theoret. Phys (Kyoto). **16**, 45 (1956).
- [36] K. Yosida, *Magnetic properties of Cu-Mn alloys*, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [37] H.A. Kramer, *L'interaction entre les atomes Magnétogènes dans un cristal paramagnétique*, Physica, **1**, 182 (1934).
- [38] P.W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*, Phys. Rev., **79**, 350 (1950).
- [39] J.B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [40] J.B. Goodenough, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>*, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
- [41] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 87 (1959).
- [42] C. Zener, *Interaction between the d shells in the transition metals*, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [43] P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on double exchange*. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).

- [44] P.G. de Gennes, *Effects of double exchange in magnetic crystals*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [45] F. Hund, *Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente scandium bis Nickel*, Zeits. Phys. **33**, 345 (1925).
- [46] D.D. Sarma and S. Ray., *Properties of a new magnetic material:  $Sr_2FeMoO_6$* , Proc. Indian Acad. Sci. **113**, 515-525 (2001).
- [47] J.B. Goodenough and R.I. Dass, *Comment of the magnetic properties of the system  $Sr_{2-x}Ca_xFeMoO_6$ ,  $0 \leq x \leq 2$* , Int. J. Inorg. Mater. **2**, 3 (2000).
- [48] 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).
- [49] Y. Moritomo, X. Sheng, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and K. Ohoyama, *Crystal and magnetic structure of conducting double perovskite  $Sr_2FeMoO_6$* , J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1723 (2000).
- [50] D.D. Sarma, E.V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini and T.N. Guru Row, *Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide,  $Sr_2FeMoO_6$* , Solid State Commun. **114**, 465 (2000).
- [51] 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).
- [52] 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).
- [53] S. Nakayama, T. Nakagawa and S. Nomura, *Neutron diffraction study of  $Sr_2(FeMo)O_6$* , J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 219 (1968).
- [54] B. García-Landa, C. Ritter, M.R. Ibarra, J. Blasco, P.A. Algarabel, R. Mahendiran and J. García, *Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite  $Sr_2FeMoO_6$* , Solid State Commun. **110**, 435 (1999).

- [55] 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).
- [56] 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).
- [57] 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. Magn. Mater. **242-245**, 744 (2002).
- [58] 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**, 781 (2001).
- [59] 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).
- [60] 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).
- [61] O. Navarro, E. Carvajal, B. Aguilar and M. Avignon, *Ferromagnetic-antiferromagnetic transition in double perovskites*, Physica B **384**, 110 (2006).
- [62] M. Garcia-Hernandez, 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*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2443 (2001).
- [63] D. Sánchez, J. A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and Anders Møllergård, *Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered  $Sr_2FeMoO_6$  double perovskites*, Phys. Rev. B **65**, 104426 (2002).



- [64] 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).
- [65] 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).
- [66] 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).
- [67] F. Estrada, *Estudio de sistemas desordenados con estructura de doble perovskita*, Tesis doctoral, CIMAV, Chihuahua, Chihuahua (2013).
- [68] 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).
- [69] E. Carvajal, *Propiedades electrónicas y magnéticas de compuestos con estructura de doble perovskita*, Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. (2004).
- [70] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, *Ferromagnetic transition in ordered double perovskites and related alloys*, Eur. Phys. J. B **48**, 179 (2005).
- [71] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martinez and J. Fontcuberta, *Raising the Curie temperature in  $Sr_2FeMoO_6$  double perovskites by electron doping*, Phys. Rev. B **64**, 092411 (2001).
- [72] Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Electron doping effects in conducting  $Sr_2FeMoO_6$* , Phys. Rev. B **62**, 14224 (2000).