

**“PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA
MEDIO METÁLICO $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ ”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

PRESENTA
FÍS. HUMBERTO NOVEROLA GAMAS

TUTOR
DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de realizar mis estudios dentro de su programa de Maestría.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la unidad Morelia por darme la oportunidad de usar sus instalaciones para la realización de mi tesis.

Al Dr. Oracio Navarro Chávez por su tiempo, esfuerzo y dedicación en la dirección de esta tesis.

Al Dr. Jaime Raúl Suarez López y al Dr. Michel Avignon por sus comentarios y discusiones sobre los resultados obtenidos en esta tesis.

A mi jurado de tesis conformado por el Dr. Ilya Kaplan Savitsky, Dr. Gerardo Vázquez Fonseca, Dr. Oracio Navarro Chávez, Dr. Luis Antonio Pérez López y Dr. Raúl Escamilla Guerrero, que gracias a sus comentarios han hecho de mi tesis un mejor trabajo.

Al CONACyT por la beca de maestría que me otorgó para la realización de mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo económico a través del proyecto PAPIIT con clave IN-108710, el Programa Fomento a la Graduación y al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco que me impulsó para mis estudios de posgrado.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi familia y seres queridos:

A mis padres

Humberto Noverola Bolaina y María Cruz Gamas Palma.

A mi hermana y sobrinos

Alma Rubí Noverola Gamas, Citlalli B. Sosa Noverola y Ellian R. Sosa Noverola.

A mi novia

Ofelia de Jesús Ramírez Méndez y a su familia.

Muchas gracias a todos por su apoyo, comprensión y amor...

Índice general

Introducción	II
1. Fundamentos	1
1.1. Funciones de Green	1
1.2. Modelo de amarre fuerte	5
1.3. Teoría de perturbaciones renormalizadas	7
1.3.1. Red de Bethe	10
1.4. Ideas generales del modelo de Hubbard	13
2. El sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$	15
2.1. Estructura cristalina del Sr_2FeMoO_6	15
2.2. Modelo electrónico	15
2.2.1. Correlación electrónica	19
2.2.2. Sistema estequiométrico	20
2.2.3. Sistema no estequiométrico	24
2.2.4. Sistema no-estequiométrico desordenado	29
3. Resultados y discusión	34
3.1. Densidad de estados	34
3.2. Electrones de conducción y de valencia	38
3.2.1. Exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0,25$)	42
3.2.2. Exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$)	45
3.3. Polarización	48
3.4. Momentos magnéticos locales	50
Conclusiones	52

Introducción

Los materiales medio-metálicos son aquellos en los que únicamente la densidad de estados de una dirección de espín está presente al nivel de Fermi, el concepto de medio-metal fue introducido por de Groot al principio de 1980 [1] basado en cálculos de estructura de bandas sobre Mn en aleaciones de $NiMnSb$. Los óxidos ferromagnéticos medio-metálicos han atraído gran atención no solo como una fuente de portadores de carga polarizada para aplicaciones en la espintrónica, sino también como potenciales candidatos de dispositivos de memoria debido a su gran valor de magnetorresistencia (MR), ya que la miniaturización de los dispositivos electrónicos nos ha llevado a no sólo considerar la carga del electrón, sino también su espín. La MR es una propiedad que presentan algunos compuestos y es el cambio de la resistencia eléctrica del material al ser sometido a un campo magnético.

Recientemente los efectos espintrónicos más estudiados son los de la *magnetorresistencia gigante* (MRG) [2] descubierta en 1988, y la *magnetorresistencia colosal* (MRC) [3] descubierta en 1993, que tienen el mismo efecto de la *magnetorresistencia* donde los términos *gigante* y *colosal* se refieren a términos de mayor magnitud. Los efectos de la MRG se estudian en compuestos con estructura tipo perovskita a base de manganeso con valencia mixta conocidos como manganitas. Los sistemas más estudiados se basan en el sistema $LaMnO_3$ [4] que no presenta MRG, pero al sustituir parcialmente La por Ca se obtiene el efecto de la MRG.

Entre las dobles perovskitas de la familia $A_2MM'O_6$ (A es un catión divalente, M y M' son metales de transición), se ha concentrado gran atención en el compuesto Sr_2FeMoO_6 por su alta temperatura de Curie ($T_c \sim 400K$), una completa polarización del espín y una sustancial magnetorresistencia de bajo campo ($MRLF$) a temperatura ambiente con respecto a las manganitas [5]. De acuerdo con Inoue y Maekawa [6] la magnetoresistencia (definida como $MR = (\Delta\rho/\rho_0) = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$, donde $\rho(H)$ es la resistencia dependiente del campo magnético a un valor H) está dada como $MR = -(P^2m^2)/(1 + P^2m^2)$, donde $P = (N_\downarrow - N_\uparrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$ representa la polarización, N_\uparrow y N_\downarrow son las densidades de estado al nivel de Fermi para los electrones con espín \uparrow y \downarrow respectivamente, $m = M(H)/M_s$ es la magnetización relativa del sistema y M_s la magnetización de saturación.

La polarización P se refiere a la orientación preferencial de espín de los electrones de conducción en la energía de Fermi, y como hemos visto se define como la diferencia entre el número de electrones con espín *up* y espín *down* al nivel de Fermi.

En materiales granulares la magnetorresistencia de bajo campo (MRLF por sus siglas en inglés) está dominada la dependencia de espín entre granos de la *magnetorresistencia túnel* (TMR por sus siglas en inglés) [7] y no de la *magnetización de*

Capítulo 1

Fundamentos

1.1. Funciones de Green

Las funciones de Green pueden ser definidas [23] como soluciones de las ecuaciones diferenciales no homogéneas del tipo

$$[z - L(\vec{r})] G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (1.1)$$

sujeta a las condiciones de contorno para \vec{r} y \vec{r}' extendiéndose en la superficie S , en el dominio Ω de \vec{r} y \vec{r}' ; donde $z \in \mathbb{C}$ y definiremos

$$\begin{aligned} \lambda &\equiv \operatorname{Re}\{z\}, \\ s &\equiv \operatorname{Im}\{z\}, \end{aligned}$$

L es un operador lineal, independiente del tiempo y hermitiano que posee un conjunto completo de funciones propias

$$L(\vec{r}) \Phi_n = \lambda_n \Phi_n, \quad (1.2)$$

donde el conjunto $\{\Phi_n\}$ satisface las condiciones a la frontera y puede ser considerado ortonormal sin pérdida de generalidad. Usando notación de Dirac tenemos

$$\begin{aligned} \Phi_n(\vec{r}) &= \langle r | \Phi_n \rangle, \\ \Phi_n^*(\vec{r}) &= \langle \Phi_n | r \rangle, \\ \langle r | L | r' \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') L(\vec{r}), \\ \langle r | G(z) | r' \rangle &= G(\vec{r}, \vec{r}'; z), \\ \langle r | r' \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \\ \int d\vec{r} |r\rangle \langle r| &= 1. \end{aligned}$$

Usando las relaciones anteriores reescribimos la ecuación (1.1)

$$\begin{aligned}
[z - L(\vec{r})] G(\vec{r}, \vec{r}'; z) &= \delta(\vec{r} - \vec{r}'), & (1.3) \\
\langle r | (z - L) G(z) | r' \rangle &= \langle r | 1 | r' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \\
\langle r | zG(z) | r' \rangle - \langle r | LG(z) | r' \rangle &= z \langle r | G(z) | r' \rangle - \int dr'' \langle r | L | r'' \rangle \langle r'' | G(z) | r' \rangle, \\
&= zG(\vec{r}, \vec{r}'; z) - \int dr'' \delta(\vec{r} - \vec{r}'') L(\vec{r}) G(\vec{r}'', \vec{r}'; z), \\
&= zG(\vec{r}, \vec{r}'; z) - L(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'),
\end{aligned}$$

si cada uno de los valores propios de $(z - L)$ son diferentes de cero se puede resolver la ecuación (1.3)

$$\begin{aligned}
G(z) &= \frac{1}{z - L}, & (1.4) \\
&= \frac{1}{z - L} \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|,
\end{aligned}$$

$$G(z) = \sum_n \frac{|\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|}{z - L}, \quad (1.5)$$

$$= \sum_n \frac{|\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|}{z - \lambda_c}, \quad (1.6)$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \sum_n \frac{|\Phi_n(\vec{r})\rangle \langle \Phi_n(\vec{r}')|}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{|\Phi_c(\vec{r})\rangle \langle \Phi_c(\vec{r}')|}{z - \lambda_c}. \quad (1.7)$$

En las ecuaciones (1.6) y (1.7) se ha tomado la parte discreta y continua del $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$. Debido a que L es un operador hermitiano sus valores propios son reales, si $\text{Im}\{z\} \neq 0$ entonces $z \neq \{\lambda_n\}$ lo que implica que L es una función analítica en el plano complejo excepto en los puntos del eje real de z que corresponde a los valores propios de L .

En la ecuación (1.6) se puede ver que $G(z)$ presenta polos simples en la posición de los eigenvalores discretos de L . Lo inverso también es cierto, los polos de $G(z)$ dan los eigenvalores discretos de L . Si $z = \lambda$, donde λ pertenece al espectro continuo de $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$, la función de Green no está bien definida ya que la integral de la ecuación (1.7) tiene un polo. Entonces definimos $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ mediante un límite. En el caso habitual donde los eigenestados asociados con el espectro continuo están propagándose o extendidos, es decir, no decayendo como $r \rightarrow \infty$, los límites laterales de $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ como $s \rightarrow 0^+$ existen pero son diferentes uno del otro. Así, el espectro continuo produce una brecha cortada en $G(z)$ a lo largo del eje real de z . Para λ que pertenece a estos espectros, definimos las funciones de Green

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda + is), \quad (1.8)$$

$$G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda - is). \quad (1.9)$$

De la ecuación (1.7) podemos ver que

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}'; z) = G(\vec{r}, \vec{r}'; z^+), \quad (1.10)$$

$$G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = [G^+(\vec{r}', \vec{r}; \lambda)]^*. \quad (1.11)$$

Lo que demuestra que

$$\operatorname{Re} \{G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\} = \operatorname{Re} \{G^+(\vec{r}, \vec{r}; \lambda)\}, \quad (1.12)$$

$$\operatorname{Im} \{G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\} = -\operatorname{Im} \{G^+(\vec{r}, \vec{r}; \lambda)\}. \quad (1.13)$$

Definiremos

$$\tilde{G}(\lambda) \equiv G^+(\lambda) - G^-(\lambda), \quad (1.14)$$

de esta manera

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\lambda) &= \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{{}'\Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}')}{(\lambda + is) - \lambda_n} + \int dc \frac{\Phi_c(\vec{r}) \Phi_c^*(\vec{r}')}{(\lambda + is) - \lambda c} \right] \\ &\quad - \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{{}'\Phi_n(\vec{r}') \Phi_n^*(\vec{r})}{(\lambda - is) - \lambda_n} + \int dc \frac{\Phi_c(\vec{r}') \Phi_c^*(\vec{r})}{(\lambda - is) - \lambda c} \right], \\ \tilde{G}(\lambda) &= \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{(\lambda - L) + is} \right] - \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{(\lambda - L) - is} \right], \end{aligned}$$

tomando la identidad

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{x \pm iy} \right] = P \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x), \quad (1.15)$$

donde $P\left(\frac{1}{x}\right)$ denota la parte principal de x , y usándola en $\tilde{G}(\lambda)$, tenemos que

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\lambda) &= \left[P \left(\frac{1}{\lambda - L} \right) - i\pi\delta(\lambda - L) \right] - \left[P \left(\frac{1}{\lambda - L} \right) + i\pi\delta(\lambda - L) \right], \\ \tilde{G}(\lambda) &= -2i\pi\delta(\lambda - L). \end{aligned} \quad (1.16)$$

En la representación de \vec{r}, \vec{r}' tenemos

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\lambda) &= -2i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}'), \\ &= -2i\pi \left\{ \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}') + \int dc \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}') \right\}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Usando la ecuación (1.15) en la ecuación (1.7), obtenemos

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = P \sum_n \frac{{}'\Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}'). \quad (1.18)$$

Integrando sobre (1.18)

$$\begin{aligned}\int G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) d\vec{r} &= P \sum_n \int \frac{\Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_n} d\vec{r} \mp i\pi \sum_n \int \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}') d\vec{r}, \\ \int G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) d\vec{r} &= P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n),\end{aligned}\quad (1.19)$$

donde $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$ es la densidad de estados (DOS) en λ , de esta manera tenemos que

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}; \lambda) &= \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}), \\ &= \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}) + \int dc \delta(\lambda - \lambda_n) \Phi_c(\vec{r}) \Phi_c^*(\vec{r})\end{aligned}\quad (1.20)$$

que es la densidad de estados por unidad de volumen unitario en el punto \vec{r} . Además tenemos que

$$N(\lambda) = \int \rho(\vec{r}; \lambda) d\vec{r}, \quad (1.21)$$

es el número de estados con energía λ . Usando las ecuaciones (1.20) y (1.17)

$$\rho(\vec{r}; \lambda) = \pm \frac{1}{\pi} \text{Im} \{G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\} = -\frac{1}{2\pi i} \tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda), \quad (1.22)$$

$$N(\lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{Tr G^\pm(\lambda)\}. \quad (1.23)$$

Ahora tenemos que

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \sum_n \frac{\Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}')}{z - \lambda_n},$$

usando la propiedad

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a),$$

tenemos que

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi_n(\vec{r}) \Phi_n^*(\vec{r}')}{z - \lambda} \delta(\lambda - \lambda_n) d\lambda.$$

Por último obtenemos

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \frac{\tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)}{z - \lambda}. \quad (1.24)$$

En esta sección ha quedado demostrado que la densidad de estados se puede calcular a partir de la función de Green en la ecuación (1.22).

1.2. Modelo de amarre fuerte

El Hamiltoniano de amarre fuerte (TBH por sus siglas en ingles), tiene la forma

$$H = \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l| + \sum_{l,m} |l\rangle t_{lm} \langle m|, \quad (1.25)$$

donde cada estado $|l\rangle$ es un orbital atómico centrado en el sitio \vec{l} y el conjunto de todos estos sitios forman una red, los ϵ_l son los elementos de la diagonal principal y t_{lm} corresponde a los elementos de matriz fuera de la diagonal principal. El conjunto de funciones para el TBH, consiste en orbitales ortonormales idénticos, cada uno centrado en los sitios de la red $\vec{l} = l_1 \vec{r}_1 + l_2 \vec{r}_2 + l_3 \vec{r}_3$ (para 3-D) donde cada l_i toma todos los valores enteros, así los elementos de matriz para este Hamiltoniano son

$$\langle l| H |m\rangle = \epsilon_l \delta_{lm} + t_{lm}, \quad (1.26)$$

la periodicidad del Hamiltoniano implica que

$$\epsilon_l = \epsilon_0 \text{ para todas las } l, \quad (1.27)$$

$$t_{lm} = t_{l-m}, \quad (1.28)$$

$$t_{ll} = 0. \quad (1.29)$$

Considerando el caso de las redes bipartitas, la red se puede dividir en sub redes compenetradas de tal manera que cada punto de la subred 1 está rodeada de puntos de la subred 2. El Hamiltoniano es invariante ante traslaciones por vectores de las subredes 1 y 2, en este caso

$$\epsilon_l = \begin{cases} \epsilon_1 & \text{si } l \text{ pertenece a la subred 1} \\ \epsilon_2 & \text{si } l \text{ pertenece a la subred 2} \end{cases}, \quad (1.30)$$

para simplificar cálculos asumimos que

$$t_{lm} = \begin{cases} t, & \text{para } m, l \text{ primeros vecinos} \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}, \quad (1.31)$$

lo anterior no es completamente necesario pero simplifica los cálculos. Al asumir la ortonormalidad de $\{|l\rangle\}$, tenemos que

$$\langle l | m \rangle = \delta_{lm}. \quad (1.32)$$

De esta forma el TBH está caracterizado por

1. La estructura de red asociada con los puntos $\{\vec{l}\}$.
2. Por los elementos de la diagonal principal de la matriz $\{\epsilon_l\}$.

3. Los elementos fuera de la diagonal principal de la matriz t_{lm} .

El valor de t puede ser tomado como positivo o negativo según la literatura. Para orbitales tipo p y d el valor de t depende de la orientación con respecto a la línea de unión del enlace.

El primer término del TBH descrito en la ecuación (1.25) describe a una partícula que puede ser atrapada cerca de cualquier punto de la red \vec{l} con una energía ϵ_l . El segundo término corresponde al salto de la partícula del sitio l al m con un valor de elemento de matriz t_{lm} . El movimiento cuántico asociado con el hamiltoniano de amarre fuerte es equivalente al movimiento ondulatorio de un péndulo. Resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el TBH, donde consideraremos a la función de onda $|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$, (donde $|i\rangle$ es el conjunto base) tenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle, \\ \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l|\Psi\rangle + \sum_{l,m} |l\rangle t_{lm} \langle m|\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle, \\ \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l| \sum_i c_i |i\rangle + \sum_{l,m} |l\rangle t_{lm} \langle m| \sum_i c_i |i\rangle &= E \sum_i c_i |i\rangle, \end{aligned}$$

de la cual obtenemos que

$$(\epsilon_i - E) c_i + \sum_j t_{ij} c_j = 0. \quad (1.33)$$

Tomando la ecuación del péndulo acoplado y resolviendo para el caso periódico tenemos

$$\begin{aligned} \varpi^2(k) &= \varpi_0^2 + \frac{1}{m_0} \sum_j k_{0j} - \frac{1}{m_0} \sum_j k_{0j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{j}}, \\ u_j &= u_i e^{i\vec{k}\cdot(\vec{j}-\vec{i})}, \end{aligned}$$

donde ϖ es la frecuencia, ϖ_i es la frecuencia propia en ausencia de acoplamiento y ϖ_0 para el caso periódico, k_{0j} es el coeficiente de restitución para el caso periódico y u_j es el desplazamiento del péndulo localizado en el sitio j .

Tomando las ideas del péndulo acoplado y usándolas en la ecuación (1.33), tenemos que

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + \sum_l t_{0l} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}}. \quad (1.34)$$

Empleando los resultados descritos en la ecuación (1.31), la ecuación (1.34) se reescribe como

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + t \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}}, \quad (1.35)$$

donde la suma se extiende únicamente a primeros vecinos, ϵ_0 es la energía del sitio en cuestión y $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$

Para el caso de una cadena lineal, por lo tanto

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + 2t \cos(ka), \quad (1.36)$$

donde a es la constante de la red. Para el caso de una red cuadrada

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + 2t [\cos(k_1 a) + \cos(k_2 a)], \quad (1.37)$$

y para el caso de una red cúbica simple

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + 2t [\cos(k_1 a) + \cos(k_2 a) + \cos(k_3 a)].$$

Con todo lo anterior podemos decir que la función de Green descrita en la ecuación (1.5) para el modelo del TBH es

$$G(z) = \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{z - E(k)}, \quad (1.38)$$

donde $|k\rangle = c_0 \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}$ y $E(k)$ está descrito en (1.35); de esta forma los elementos de matriz de $G(z)$ son

$$\begin{aligned} G(\vec{l}, \vec{m}; z) &= \langle l | G(z) | m \rangle = \sum_k \frac{\langle l | k \rangle \langle k | m \rangle}{z - E(k)}, \\ &= \frac{\Omega}{N (2\pi)^d} \int_{1ZB} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{l} - \vec{m})}}{z - E(k)} dk, \end{aligned} \quad (1.39)$$

donde $1ZB$ denota que se integra sobre la primera zona de Brillouin, Ω es el espacio, N el número de sitios y d es la dimensión. Los elementos de la diagonal principal son

$$G(\vec{l}, \vec{l}; z) = \frac{\Omega}{N (2\pi)^d} \int_{1ZB} \frac{1}{z - E(k)} dk. \quad (1.40)$$

La ecuación (1.40) muestra la función de Green asociada al sitio l .

1.3. Teoría de perturbaciones renormalizadas

Consideremos el Hamiltoniano de amarre fuerte $H = H_0 + H_1$, aquí

$$H_0 = \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l|, \quad (1.41)$$

$$H_1 = t \sum_{\langle lm \rangle} |l\rangle \langle m|, \quad (1.42)$$

donde $\langle lm \rangle$ indica que la suma se extiende solo a los primeros vecinos. Consideramos a H_0 como un Hamiltoniano sin perturbación y H_1 como una perturbación. Tenemos

$$G(z) = (z - H)^{-1}, \quad (1.43)$$

$$G_0(z) = (z - H_0)^{-1}, \quad (1.44)$$

entonces

$$\begin{aligned} G &= (z - H_0 - H_1)^{-1} \\ &= [1 - (z - H_0)^{-1} H_1]^{-1} (z - H_0)^{-1} \\ &= [1 - G_0 H_1]^{-1} G_0, \end{aligned}$$

expandiendo $G(z)$ en términos de H_1 y G_0 tenemos

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0 H_1 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots, \\ G(l, m) &= G_0(l, m) + \sum_{n_1 n_2} G_0(l, n_1) \langle n_1 | H_1 | n_2 \rangle G_0(n_2, m) \\ &+ \sum_{n_1 \dots n_4} G_0(l, n_1) \langle n_1 | H_1 | n_2 \rangle G_0(n_2, n_3) \langle n_3 | H_1 | n_4 \rangle G_0(n_4, m) + \dots \end{aligned} \quad (1.45)$$

De la ecuación (1.41), $G_0(n_1, n_2) = \delta_{n_1 n_2} G_0(n_1)$, donde

$$G_0(n) = \frac{1}{z - \epsilon_n}, \quad (1.46)$$

similarmente, $\langle n_1 | H_1 | n_2 \rangle$ es diferente de cero solo cuando n_1 y n_2 son primeros vecinos, la ecuación (1.45) se puede reescribir como

$$G(l, m) = \delta_{lm} G_0(l) + G_0(l) t G_0(m) \delta_{lm} + \sum_{n_1} G_0(l) t G_0(n_1) t G_0(m) + \dots \quad (1.47)$$

Una forma de interpretar los términos de la expansión de la expresión (1.47) es considerar todos los caminos posibles en una red, comenzando en el sitio l y terminando en m con pasos del mismo tamaño conectando los sitios en la red con su vecino más cercano. Cada término en (1.47) se puede obtener del camino correspondiente mediante el cálculo de un producto siguiendo las siguientes reglas

1) Por cada sitio de la red n (incluidos el inicial l y el final m) visitados en el camino debemos incluir el factor $G_0(n)$.

2) Por cada paso desde un sitio a su primer vecino, incluir un factor t ; Así, la contribución de $G(l, m)$ mostrado en la figura 1.1 es

$$G(l, m) = G_0(l) t G_0(n_1) t G_0(n_2) t G_0(n_1) t G_0(n_2) t G_0(m)$$

El camino más general comenzando en l y terminando en m puede ser construido por dos secciones un *esqueleto* y una *decoración*. El esqueleto es un camino *auto-permitido* ya que ningún sitio es visitado en más de una ocasión, comenzando en el sitio l y terminando en m ; mientras que la decoración consiste en caminos cerrados que comienzan y terminan en el mismo sitio. El esqueleto en la figura 1.1 es el camino

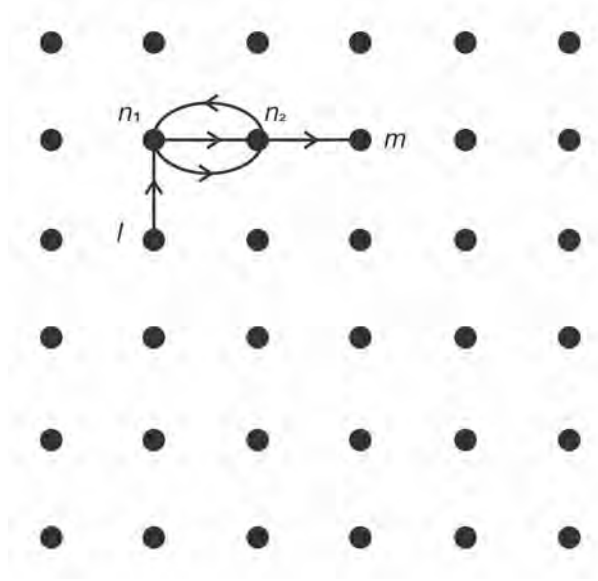


Figura 1.1: Un camino de cinco pasos comenzando en el sitio l y culminando en m .

auto-permitido $l \rightarrow n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow m$. Hay una decoración en el sitio $n_1 : n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow n_1$, dando un factor extra $G(n_1)t^2G(n_2)$, esta misma decoración puede ser considerada en el sitio $n_2 : n_2 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2$. Lo anterior se cita para no contar dos veces la misma decoración.

Consideremos el conjunto de todos los caminos, cuya única diferencia es la decoración que inicia y termina en el sitio l , la contribución de todos estos caminos es

$$tG(n_1) \cdots tG(m) \sum_l,$$

donde \sum_l es la suma de todas las decoraciones del sitio l , es decir, la suma de las contribuciones de todos los caminos que comienzan y terminan en l , lo que equivale a la función de Green $G(l, l)$. Así, podemos omitir todas las decoraciones del sitio l si en su lugar reemplazamos $G_0(l)$ por $G(l, l)$. Esto mismo es cierto para el siguiente sitio n_1 , pero con una diferencia: las decoraciones del sitio n_1 que visitan al sitio l deben ser omitidas ya que han sido incluidas en el sitio l . Las decoraciones en el sitio n_1 pueden ser omitidas si $G_0(n_1)$ es reemplazado por $G(n_1, n_1[l])$, donde el símbolo $[l]$ denota que al evaluar $G(n_1, n_1[l])$ los caminos que visiten el sitio l serán excluidos. Al igual que para el sitio n_1 se reemplazan $G_0(n_i)$ por su correspondiente función de Green que excluye a sitios anteriores. Como resultado de estas sumas parciales, podemos escribir para $G(l, m)$

$$G(l, m) = \sum G(l, l)tG(n_1, n_1[l])tG(n_2, n_2[l, n_1])t \cdots tG(m, m[l, \cdots]), \quad (1.48)$$

que es la sumatoria sobre todos los caminos auto-permitidos que comienzan en l y que terminan en m . En particular para los elementos de la diagonal principal $G(l, l)$ tenemos

$$G(l, l) = G_0(l) + \sum G(l, l) t G(n_1, n_1 [l]) t \dots t G_0(l), \quad (1.49)$$

donde la sumatoria se extiende sobre todas las trayectorias auto-permitidas comenzando y finalizando en l . El último factor es $G_0(l)$ ya que todas las decoraciones en el sitio final l ya han sido consideradas en el sitio inicial l . La ecuación (1.49) puede ser reescrita como

$$G(l, l) = G_0(l) + G(l, l) \Delta(l) G_0(l), \quad (1.50)$$

donde $\Delta(l)$ es llamada la auto-energía y está dada como

$$\Delta(l) = \sum t G(n_1, n_1 [l]) t \dots t. \quad (1.51)$$

La ecuación (1.51) puede ser resuelta para $G(l, l)$

$$G(l, l; z) = \frac{G_0(l)}{1 - G_0(l) \Delta(l; z)} = \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)}. \quad (1.52)$$

Las expresiones (1.48), (1.49) y (1.51) para $G(l, m)$, $G(l, l)$ y $\Delta(l)$ respectivamente son llamadas expansiones de perturbaciones renormalizadas (RPEs).

1.3.1. Red de Bethe

Una red de Bethe [23] es aquella que no presenta caminos cerrados. Las redes de Bethe se pueden caracterizar simplemente con un parámetro: el número de primeros vecinos Z , o la conectividad K que depende del número de primeros vecinos $K = Z - 1$. La RPE puede ser usada con mucho éxito para el cálculo de funciones de Green para una red de Bethe.

Vamos a considerar una red de Bethe con 3 primeros vecinos, tal y como se muestra en la figura 1.2, en la cual tenemos dos sitios 1 y 2 que se alternan en el espacio, con energía de sitio ϵ_1 y ϵ_2 respectivamente.

Como estudiamos en la sección 1 de este capítulo, la densidad de estados se calcula a partir de la función de Green asociada a un sitio en particular, recordemos que

$$G(l, l; z) = \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)}, \quad (1.53)$$

Aplicando las ideas de RPE para esta red tenemos Z trayectorias equivalentes auto-permitidas partiendo de un sitio l con energía de sitio ϵ_l , donde cada trayectoria permitida que comienza en l solo incluye saltos a los primeros sitios y un salto que

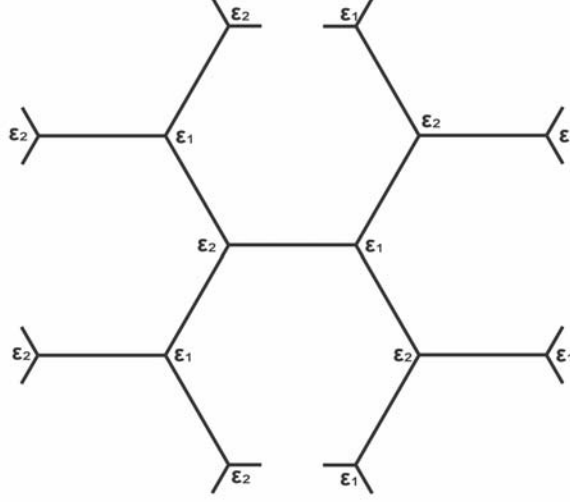


Figura 1.2: Segmento de la red de Bethe con $Z=3$, al tener dos sitios distintos que se alternan, se tiene dos energías de sitios diferentes ϵ_1 y ϵ_2 .

termine nuevamente en l , debido a que la red no presenta caminos cerrados y no se puede pasar más de una vez por el mismo sitio. Entonces la auto-energía del sitio l es

$$\Delta(l) = (Z)t^2 G(l+1, l+1[l]) = (K+1)t^2 G(l+1, l+1[l]), \quad (1.54)$$

ya que solo hay $(K+1)$ caminos de auto-saltos que comienzan y terminan en l . La función de Green $G(l+1, l+1[l])$ puede escribirse según (1.52) como

$$G(l+1, l+1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - \Delta(l+1[l])}, \quad (1.55)$$

usando RPE calculamos la auto-energía $\Delta(l+1[l])$ se escribe como

$$\Delta(l+1[l]) = Kt^2 G(l+2, l+2[l+1]), \quad (1.56)$$

donde en este caso usamos K y no $(K+1)$ ya que en este caso se ha evitado un sitio, es decir se ha evitado el sitio l . Sustituyendo (1.56) en (1.55) obtenemos

$$G(l+1, l+1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 G(l+2, l+2[l+1])}, \quad (1.57)$$

similarmente para $G(l+2, l+2[l+1])$ tenemos la misma conectividad de $G(l+1, l+1[l])$, es decir

$$G(l+2, l+2[l+1]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 G(l+3, l+3[l+2])}. \quad (1.58)$$

De la periodicidad mostrada en la figura 1.2, tenemos que $G(l+3, l+3[l+2]) = G(l+1, l+1[l])$. Así (1.57) y (1.58) forman un sistema de ecuaciones, al resolver para $G(l+1, l+1[l])$ y $G(l+1, l+1[l])$ tenemos

$$G(l+1, l+1[l]) = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) - 4Kt^2]}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+1})}, \quad (1.59)$$

$$G(l+2, l+2[l+1]) = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) - 4Kt^2]}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+2})}. \quad (1.60)$$

Entonces podemos calcular la auto-energía $\Delta(l) = (K+1)t^2G(l+1, l+1[l])$

$$\Delta(l) = \frac{(K+1)}{2K(z - \epsilon_{l+1})} [(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) - 4Kt^2]}]. \quad (1.61)$$

Al sustituir el resultado de $\Delta(l)$ en la ecuación (1.53), obtenemos

$$\begin{aligned} G(l, l; z) &= 1/\{z - \epsilon_l - [\frac{(K+1)}{2K(z - \epsilon_{l+1})} \{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \\ &\quad \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) - 4Kt^2]}\}]\} \\ G(l, l; z) &= [2K(z - \epsilon_{l+1})] / \{2K(z - \epsilon_l)(z - \epsilon_{l+1}) \\ &\quad - (K+1)[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \\ &\quad \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) - 4Kt^2]}\}, \end{aligned} \quad (1.62)$$

pero como $l+2 = l$ y $\epsilon_{l+2} = \epsilon_l$, y tomando en la figura $l = 1$ y $l+1 = 2$ implicando que $\epsilon_1 = \epsilon_l$ y $\epsilon_2 = \epsilon_{l+1}$, tenemos que

$$\begin{aligned} G(l, l; z) &= [2K(z - \epsilon_2)] / \{2K(z - \epsilon_1)(z - \epsilon_2) \\ &\quad - (K+1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \\ &\quad \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) - 4Kt^2}]\}. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Lo definimos para ambos sitios 1 y 2 como

$$G(1; z) = [2K(z - \epsilon_2) / D], \quad (1.64)$$

$$G(2; z) = [2K(z - \epsilon_1) / D], \quad (1.65)$$

donde

$$D = \{2K(z - \epsilon_1)(z - \epsilon_2) - (K+1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) - 4Kt^2]}\} \quad (1.66)$$

$$D = (K-1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm (K-1)\sqrt{(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) - 4Kt^2]}. \quad (1.67)$$

El espectro de energías consiste en dos sub-bandas, donde los bordes de estas sub-bandas se calculan al hacer cero la raíz de la ecuación (1.67)

$$\begin{aligned}(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) - 4Kt^2] &= 0, \\ (z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) &= 4Kt^2,\end{aligned}$$

que genera la ecuación cuadrática en z

$$z^2 - (\epsilon_1 + \epsilon_2)z + [\epsilon_1\epsilon_2 - 4Kt^2] = 0,$$

por lo tanto

$$\begin{aligned}z &= \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2}{4} - [\epsilon_1\epsilon_2 - 4Kt^2]} \\ z &= \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} - 4Kt^2}.\end{aligned}\tag{1.68}$$

Lo cual define los bordes de la energía de las sub-bandas desde $z = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2} - \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} - 4Kt^2}$ a ϵ_2 en la primera sub-banda y de ϵ_1 hasta $z = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2} - \sqrt{\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{4} - 4Kt^2}$ para la segunda sub-banda. Esto implica que existe una banda prohibida (*GAP*) en el intervalo de energía $z \in (\epsilon_2, \epsilon_1)$, y solo existe densidad de estados en estas sub-bandas. Por tanto la densidad de estados $\rho_1(\rho_2)$ asociada al sitio 1(2) con energía $\epsilon_1(\epsilon_2)$ es

$$\rho_l = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G(l, E)\}, \quad \text{donde } l = 1, 2.\tag{1.69}$$

En el caso periódico simple se obtiene tomando $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_0$, donde tenemos que

$$G = \frac{2K}{(K - 1)(z - \epsilon_0) + (K + 1)\sqrt{(z - \epsilon_0)^2 - 4Kt^2}},\tag{1.70}$$

donde el signo de la parte imaginaria de la raíz cuadrada es el mismo signo de $\text{Im} \{z\}$. Obtenemos así una banda simple centrada en ϵ_0 con un ancho de banda medio $B = 2|t|\sqrt{K}$. En la figura 1.3 se muestra la densidad de estados para el sitio 2, donde $\epsilon_1 > \epsilon_2$ y además $\epsilon_1 = -\epsilon_2$.

1.4. Ideas generales del modelo de Hubbard

El modelo de Hubbard [24] es muy importante debido a que se encarga del estudio de interacciones electrónicas, en una forma simple el modelo de Hubbard se describe por el hamiltoniano

$$H = \sum_{i\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}.\tag{1.71}$$

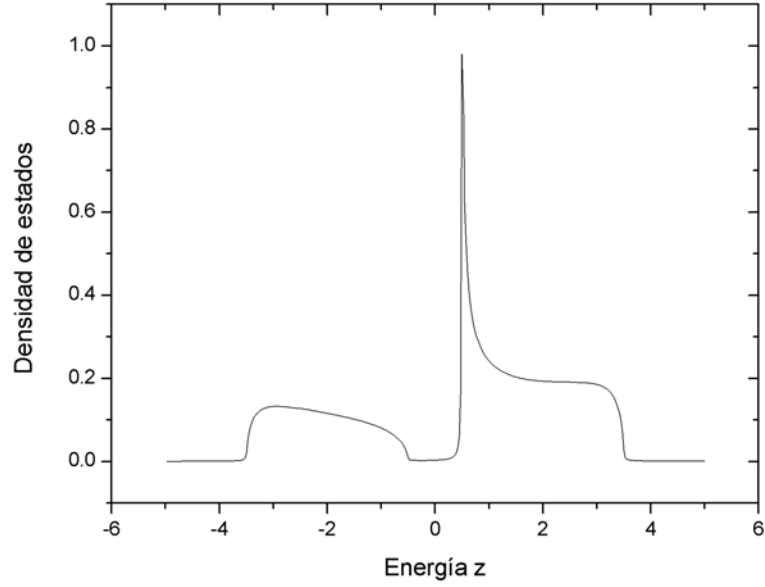


Figura 1.3: Densidad de estados para el sitio con energía ϵ_2 de la red de bethe, con conectividad $K = 3$ y $\epsilon_1 = -\epsilon_2$ con valores $\epsilon_1 = 0,5$.

El primer término de la ecuación (1.71) es el hamiltoniano de amarre fuerte (TBH) con un estado por sitio; $a_{i\sigma}^\dagger$ crea una partícula en el estado $|i\rangle$ con espín σ ($\sigma = \uparrow$ o \downarrow); $a_{j\sigma}$ destruye una partícula con espín σ en el estado $|j\rangle$. El segundo término de la ecuación (1.71) describe la interacción en el sitio de potencial U , cuando dos partículas de espines opuestos tienen el mismo estado $|i\rangle$. Por simplicidad asumimos que $t_{ij} = t_{ji} = t$ donde los sitios i y j son primeros vecinos.

El parámetro más importante en el Hamiltoniano de Hubbard es el cociente $U/|t|$ que determina el peso relativo de los dos potenciales incorporados en este modelo: U , que es el potencial repulsivo, que cada partícula sufre para evitar a la otra partícula; y $|t|$ relacionada con la energía cinética.

Capítulo 2

El sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$

2.1. Estructura cristalina del Sr_2FeMoO_6

El compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ en su forma estequiométrica, es decir Sr_2FeMoO_6 , presenta una estructura cristalina tipo doble perovskita [13] con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, esta estructura se presenta en los compuestos cuya fórmula general tienen la forma $A_2BB'O_6$, donde A es un elemento perteneciente al grupo de tierra alcalina, en tanto B y B' son metales de transición. La estructura presenta octaedros formados por los O en cuyos centros se ubican los elementos B y B' que se alternan en las tres direcciones espaciales. Se ha citado el compuesto estequiométrico para tener una mejor visión del compuesto no estequiométrico. La figura 2.1 muestra la estructura cristalina del compuesto Sr_2FeMoO_6 .

En la figura 2.1 se ha renombrado a la subred que contiene a los iones Fe como α y a la que contiene a los Mo como β , siempre que los iones Fe se ubiquen en su subred α y por ende los Mo en la subred β diremos que el sistema está perfectamente ordenado. El factor de desorden tiene que ver con la posibilidad de que iones de Fe se ubiquen en la subred β y será explicado con mayor detalle más adelante.

El compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ puede tener exceso de Fe o Mo respecto al compuesto estequiométrico, los Fe excedentes se ubicarán en sitios de Mo , es decir, dentro de β ; al tener exceso de Mo , estos iones excedentes se ubicarán en α . Aún con un $x \neq 0$ la estructura cristalina se conserva.

2.2. Modelo electrónico

La estructura electrónica del Sr_2FeMoO_6 en su caso ordenado se ha estudiado ampliamente bajo técnicas de espectroscopía de fotoemisión electrónica [25] y técnicas de espectroscopía óptica [26].

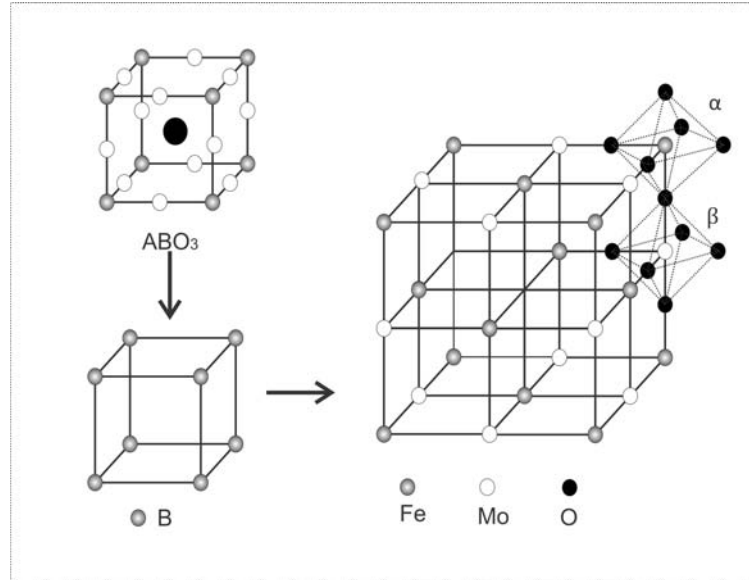


Figura 2.1: Estructura doble perovskita del compuesto Sr_2FeMoO_6 . Los átomos de O forman octaedros que contienen a los Fe o Mo , los Sr se ubican en el centro de las caras pero no son mostrados para una mayor claridad de la estructura. La estructura superior de la izquierda es una perovskita que es llevada a una cúbica y a su vez a una doble perovskita.

En el caso ordenado el compuesto estequiométrico de $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, el Sr trabaja con una valencia $2+$ mientras que el O con una valencia $2-$, teniendo así su última capa energética llena.

En la estructura estequiométrica y ordenada los iones Fe^{3+} tienen una configuración de espín de $S = 5/2$ y el ión Mo^{5+} tiene $S = 1/2$. En el capítulo 3 estudiaremos las valencias del $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ para diferentes valores de desorden y x .

La densidad de estados del compuesto ordenado Sr_2FeMoO_6 se muestra en la figura 2.2, donde se observa la densidad de estados asociadas a ambas direcciones de espín \uparrow y \downarrow . En la figura 2.2 podemos observar el estado medio-metálico del sistema, esto lo podemos mostrar de la siguiente forma: para el canal de espín \uparrow tenemos una brecha de energía (GAP) en el nivel de la energía de Fermi lo que nos haría pensar en un aislante, mientras que para el espín \downarrow tenemos contribución a la densidad de estados al nivel de Fermi de los orbitales $3d$ del Fe y $4d$ del Mo pensando así en un estado metálico. Por ello este material denota un carácter de medio-metal al tener un canal de espín conductor y otro aislante. En la figura 2.2 observamos que el material presenta una polarización completamente negativa, ya que $N_{\uparrow} < N_{\downarrow}$, donde N_{σ} es el número de estados ocupados al nivel de Fermi con espín σ .

En la figura 2.1 observamos que los oxígenos forman octaedros en cuyo centro se

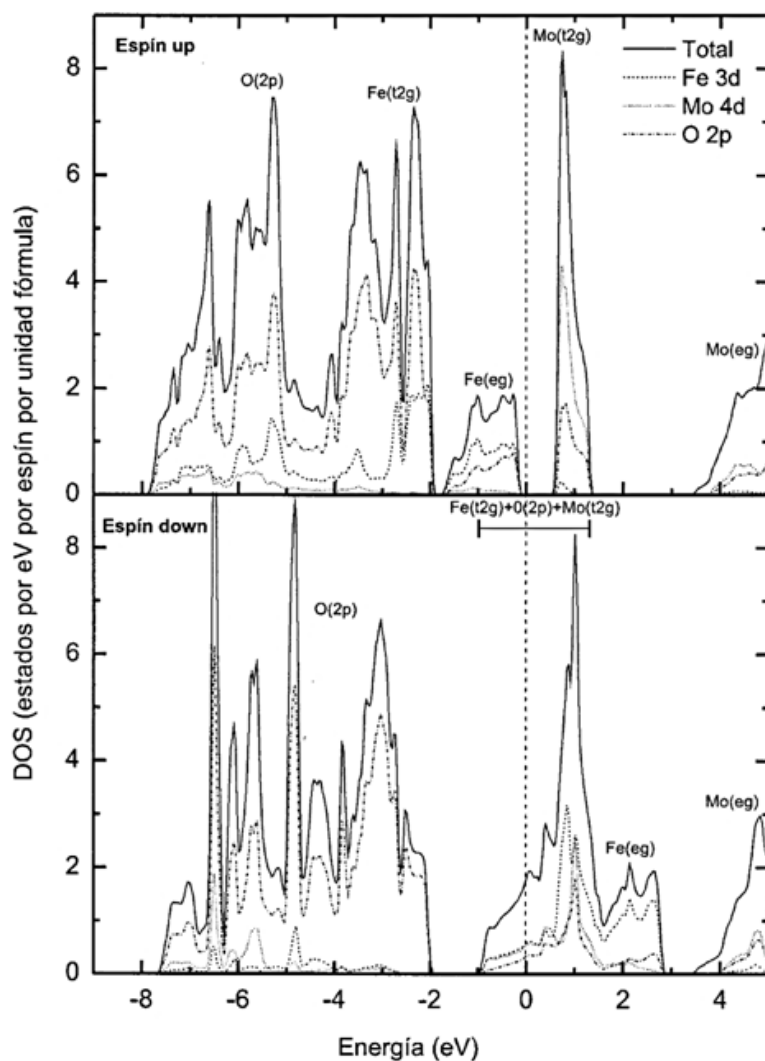


Figura 2.2: Densidad de estados del sistema Sr_2FeMoO_6 . Se muestra la densidad de estados para el canal de espín \uparrow y para el canal de espín \downarrow . En el canal de espín \uparrow tiene un GAP en el nivel de Fermi, describiendo así a un aislante. El canal de espín \downarrow tiene densidad de estados en el nivel de Fermi, describiendo a un conductor.

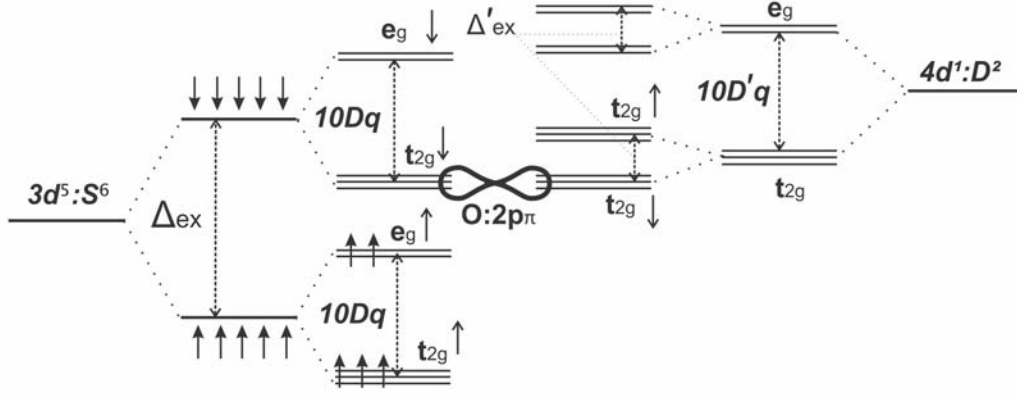


Figura 2.3: Desdoblamiento de los niveles energéticos $3d^5$ del Fe y $4d^1$ del Mo en el Sr_2FeMoO_6 .

ubica un Fe o un Mo , los oxígenos que tienen carga negativa, generan un campo cristalino muy intenso que rompe la degeneración de los orbitales d de los Fe y Mo desdoblado los 5 niveles d en dos nuevos estados: t_{2g} con triple degeneración (tripleto) y en el estado e_g con doble degeneración (doblete). El estado tripleto t_{2g} es el estado base, mientras que el estado doblete e_g es el estado excitado. La diferencia de energía entre los estados t_{2g} y e_g es $\Delta_{CF} = 10Dq$, donde $10Dq$ es la intensidad del campo cristalino [16]. La figura 2.3 muestra la degeneración del estado d en estados t_{2g} y e_g .

En la figura 2.3 podemos observar que los estados e_g con espín \downarrow del Fe y del Mo se encuentran vacíos, mientras que los t_{2g} con espín \downarrow presentan ocupación. Por tanto a la conductividad del canal de espín \downarrow se debe a los estados t_{2g} con contribución de los estados $2p$ del O .

Los estados t_{2g} y e_g que tienen espín \uparrow del Fe y Mo están en bandas diferentes, por una parte los correspondientes al Mo se encuentran desocupados mientras que los correspondientes al Fe están ocupados. Como el Fe tiene el último nivel energético d semi-lleño, estos electrones se estabilizan al generar una brecha al nivel de la energía de Fermi, implicando la existencia de una brecha de intercambio intra-atómica Δ_{ex} entre los estados con espín \uparrow y \downarrow [27]. En nuestro sistema tenemos que $\Delta_{ex} > 10Dq = \Delta_{CF}$, donde Δ_{CF} es la brecha que separa a los estados t_{2g} y e_g . En el caso del Mo su brecha de intercambio es muy pequeña comparada con la de Fe , en la figura 2.3 ésta se denota como Δ'_{ex} y su correspondiente campo cristalino es mayor a Δ_{ex} , como se muestra en

la figura $\Delta'_{CF} = 10D'q$.

En la figura 2.2 podemos observar que al nivel de Fermi la mayor contribución a la densidad de estados está dada por los orbitales correspondientes de Fe y Mo [28, 25], mientras que la contribución del O es muy pequeña y la de Sr que no se muestra en la figura 2.2 está muy por debajo de la energía de Fermi. Lo anterior simplificará nuestros cálculos, ya que en nuestro modelo únicamente tomaremos en cuenta las densidades parciales de los sitios Fe y Mo , de manera indirecta consideramos a los O ya que son los responsables de romper la degeneración de los orbitales tipo d .

Resumiendo las ideas anteriores, los estados relevantes alrededor del nivel de Fermi son los estados d del Fe y Mo . Esto nos permite hacer uso de un Hamiltoniano que describa los sitios Mo y Fe , usaremos el Hamiltoniano de Hubbard.

2.2.1. Correlación electrónica

La ecuación (1.71) muestra el modelo de Hubbard simple, pero este Hamiltoniano puede ser generalizado. Estas generalizaciones [23] son muy necesarias para el estudio de fenómenos físicos tales como el ferromagnetismo, entonces añadimos a (1.71) interacciones adicionales, H_1 , de la forma

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{j-i} n_i n_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma \sigma'} J_{j-i} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma'}^\dagger a_{i\sigma} a_{i\sigma'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(U_{j-i} - \frac{1}{2} J_{j-i} \right) n_i n_j - \sum_{i \neq j} J_{j-i} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j, \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde $n_i = a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^\dagger a_{i\downarrow}$ y $2\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = 2s_{iz}s_{jz} + s_{i+}s_{j-} + s_{i-}s_{j+}$. El último término de la ecuación (2.1), conocido como el *modelo de Heisenberg*, para $J_{j-i} > 0$ favorece el ordenamiento ferromagnético y para $J_{j-i} < 0$ favorece al antiferromagnético, esto sólo para primeros vecinos y es cero en otro caso.

Nuestro sistema se ha reducido a una red formada por sitios Fe y Mo que se alternan en las tres direcciones espaciales, de esta manera escribimos el Hamiltoniano que usaremos para el análisis de nuestro sistema que incluye los factores de correlación electrónica para sitios Mo y Fe [29]

$$\begin{aligned} H_c^{Mo} &= (U^{Mo} + 2J^{Mo}) \sum_{1,\nu} n_{i\nu\uparrow} n_{i\nu\downarrow} + U^{Mo} \sum_{i,\nu,\nu' \neq \nu} n_{i\nu\uparrow} n_{i\nu'\downarrow} \\ &\quad + (U^{Mo} - J^{Mo}) \sum_{i,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} n_{i\nu\sigma} n_{i\nu'\sigma}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$H_c^{Fe} = (U^{Fe} - J^{Fe}) \sum_{j,\nu,\nu' \neq \nu,\sigma} n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma}, \quad (2.3)$$

donde i, j corresponden a los sitios ocupados por Mo y Fe de su subred correspondiente respectivamente, ν y ν' corren sobre los estados t_{2g} que tienen triple degeneración.

Sobre los sitio Fe solamente tenemos una posible dirección de espín por tanto $U_{eff}^{Fe} = (U^{Fe} - J^{Fe}) \sim 2 - 4eV$. En la ecuación (1.25) mostramos que la energía de sitio está dada como ϵ_l , en el modelo de Hubbard la energía del Fe o Mo se describirá como $\tilde{\epsilon}_l$ tendrá un término ϵ_l y una corrección debida a la correlación electrónica. Como ya hemos discutido, en presencia de desorden y/o al tener $x \neq 0$ se generan antisitios, las correspondientes energías en el modelo de amarre fuerte las denotaremos como ϵ'_l y para el modelo de Hubbard como $\tilde{\epsilon}'_l$. Así pues tenemos que

$$\tilde{\epsilon}_{Fe} = \epsilon_{Fe} + \frac{2}{3}U_{eff}^{Fe} \langle n_{\alpha\downarrow}^{Fe} \rangle, \quad (2.4)$$

$$\tilde{\epsilon}'_{Fe} = \epsilon'_{Fe} + \frac{2}{3}U_{eff}^{Fe} \langle n_{\beta\uparrow}^{Fe} \rangle, \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_{Mo,\sigma} &= \epsilon_{Mo} + \left(U^{Mo} + \frac{2}{3}J^{Mo} \right) \langle n_{\beta,-\sigma\downarrow}^{Mo} \rangle \\ &\quad + \frac{2}{3}U_{eff}^{Mo} \langle n_{\beta,\sigma}^{Mo} \rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}'_{Mo,\sigma} &= \epsilon_{Mo} + \left(U^{Mo} + \frac{2}{3}J^{Mo} \right) \langle n_{\alpha,-\sigma\downarrow}^{Mo} \rangle \\ &\quad + \frac{2}{3}U_{eff}^{Mo} \langle n_{\alpha,\sigma}^{Mo} \rangle, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde usamos la degeneración de los orbitales $\langle n_{i\nu\sigma} \rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle / 3$ y $U_{eff}^{Mo} = (U^{Mo} - J^{Mo})$. Tomaremos $U_{eff}^{Fe} = 3w$, $J^{Mo} = 0,1w$ y podemos variar U_{eff}^{Mo} .

Definiremos un nuevo parámetro para el sistema completamente ordenado y estequiométrico [30]

$$\Delta = \tilde{\epsilon}_{Mo,\downarrow}^0 - \tilde{\epsilon}_{Fe}^0 \quad (2.8)$$

Tomando aquí $\Delta = 0$, se consigue obtener valores de valencia mixta para el $Fe^{2,5+}$ y $Mo^{5,5+}$ [29], que coincide con resultados experimentales [31, 32].

De manera general para un sistema no estequiométrico y/o desordenado tendremos que

$$\Delta = \tilde{\epsilon}_{Mo} - \tilde{\epsilon}_{Fe}, \quad (2.9)$$

y tomaremos como energía de referencia a $\tilde{\epsilon}_{Fe} = 0$, de esto sigue que

$$\Delta = \tilde{\epsilon}_{Mo}. \quad (2.10)$$

Todo lo anterior es necesario para construir las ecuaciones de Green asociadas a los sitios Fe y Mo .

2.2.2. Sistema estequiométrico

Para calcular la densidad de estados de la estructura Sr_2FeMoO_6 necesitamos conocer las funciones de Green asociadas a esta estructura. Tomaremos una red con

dos sitios distintos que se alternan en las tres direcciones espaciales, en el primer sitio ubicaremos los iones Fe de la estructura en estudio, mientras que en el segundo sitio tendremos a los Mo . Los Mo aportarán los electrones itinerantes del sistema, mientras que los Fe tendrán electrones localizados. Estos electrones se ubican en orbitales t_{2g} que se conectan en un solo plano, por tanto tomaremos que cada ión $Fe(Mo)$ tiene 4 primeros vecinos, es decir, $Z = 4$. Las energías de los sitios Fe y Mo serán $\tilde{\epsilon}_{Fe}$ y $\tilde{\epsilon}_{Mo}$ respectivamente, y se calculan a partir de la solución del Hamiltoniano de Hubbard que incluyen los términos de correlación electrónica [29]. De esta manera calculamos las funciones de Green asociadas a estos sitios usando teoría de perturbaciones renormalizadas como se muestra en la ecuación (1.53).

Las funciones de Green para los sitios Fe y Mo son:

$$G^{Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - Zt^2g^{Mo}}, \quad (2.11)$$

$$G^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - Zt^2g^{Fe}}, \quad (2.12)$$

$$g^{Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - (Z-1)t^2g^{Mo}}, \quad (2.13)$$

$$g^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - (Z-1)t^2g^{Fe}}, \quad (2.14)$$

donde ω es la energía del sistema. Como ya se ha mencionado, en nuestros cálculos no tomaremos en cuenta las contribuciones del Sr y del O ya que sus densidades de estados están muy por debajo de la E_F del sistema.

El espín de los electrones localizados tendrán la siguiente representación: $+$ para espín localizado *up* y $-$ para espín localizado *down*. Los espines de los electrones itinerantes los representaremos con flechas: \uparrow para electrones itinerantes de espín *up* y \downarrow para espín *down*.

Para considerar los espines en las ecuaciones (2.11)-(2.14) debemos agregar un peso probabilístico asociado con el momento magnético m de estos. Esta probabilidad será $\nu_{\pm} = (1 \pm m)/2$ donde m se encuentra en el intervalo cerrado de valores $[-1, 1]$. Esta probabilidad se asocia a tener un electrón con espín fijo en un sitio Fe con orientación $+$ o $-$. Por principio de exclusión de Pauli, en un sitio con espín localizado $+$ ($-$) tendrá únicamente un electrón itinerante con espín \downarrow (\uparrow). Por esta razón reescribimos las ecuaciones (2.12) y (2.14)

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - Zt^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+}, \quad (2.15)$$

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - (Z-1)t^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+}, \quad (2.16)$$

que son expresiones de las funciones de Green asociadas a un sitio Mo con electrón de espín itinerante \downarrow , que proviene de un sitio Fe cuyo espín de electrón localizado

es +. En las ecuaciones (2.15) y (2.16) se muestra que no es posible tener la misma orientación de espines itinerantes y localizados para un sitio Fe . Las ecuaciones (2.11) y (2.13) se reescriben con la orientación de espín fijo + e itinerante \downarrow para los sitios Fe . El sistema de ecuaciones se resuelve al sustituir la ecuación (2.13) en (2.16)

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - (Z-1)t^2 \frac{\nu_+}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - (Z-1)t^2 g_{\downarrow}^{Mo}}}, \quad (2.17)$$

$$g_{\downarrow}^{Mo} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) \left[\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - (Z-1)t^2 g_{\downarrow}^{Mo} \right] - (Z-1)t^2 \nu_+}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - (Z-1)t^2 g_{\downarrow}^{Mo}} \right\} = 1,$$

que se reduce a

$$(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)t^2 [g_{\downarrow}^{Mo}]^2 - \{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) + (Z-1)t^2(1 - \nu_+)\} [g_{\downarrow}^{Mo}] + (\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) = 0,$$

y es una ecuación cuadrática en g_{\downarrow}^{Mo} cuya solución es

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{\{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) + (Z-1)t^2(1 - \nu_+)\}}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)t^2} \pm \sqrt{\frac{\{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) + (Z-1)t^2(1 - \nu_+)\}^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2(Z-1)^2 t^4} - \frac{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)t^2}}$$

por lo tanto

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{2(Z-1)t^2} + \frac{(1 - \nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})^2}{4(Z-1)^2 t^4} - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)t^2} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}}. \quad (2.18)$$

De forma análoga calculamos la función de Green para el sitio Fe donde tenemos espín fijo + usando las ecuaciones (2.13) y (2.16).

$$g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})}{2(Z-1)t^2 \nu_+} + \frac{(1 - \nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) \nu_+} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}{4(Z-1)^2 t^4 \nu_+^2} - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(Z-1)t^2 \nu_+^2} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})^2 \nu_+^2}}. \quad (2.19)$$

Con (2.18) y (2.19) podemos resolver (2.11) y (2.12), solucionando así las ecuaciones de Green asociados a los sitios Fe y Mo respectivamente.

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = 1/\left\{ \omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - Zt^2 \left[\frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{2(Z-1)t^2} + \frac{(1 - \nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} \right] \pm \sqrt{\frac{\{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) + (Z-1)t^2(1 - \nu_+)\}^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2(Z-1)^2 t^4} - \frac{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)t^2}} \right\}, \quad (2.20)$$

que se reduce a

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = 1/[(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) \left(1 - \frac{Z}{2(Z-1)}\right) - \frac{(1-\nu_+) Z t^2}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}] \mp \sqrt{\frac{Z^2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})^2}{4(Z-1)^2} - \frac{Z^2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(1+\nu_+)t^2}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(Z-1)} + \frac{Z^2 t^4 (1-\nu_+)^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}}, \quad (2.21)$$

de la misma forma para los sitios Mo

$$G_{\downarrow}^{Mo} = 1/\{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - Z t^2 \nu_+ [\frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})}{2(Z-1)t^2 \nu_+} + \frac{(1-\nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})\nu_+}] \pm \sqrt{\frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}{4(Z-1)^2 t^4 \nu_+^2} - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(1+\nu_+)}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(Z-1)t^2 \nu_+} + \frac{(1-\nu_+)^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})^2 \nu_+^2}}\}, \quad (2.22)$$

reduciéndose a

$$G_{\downarrow}^{Mo} = 1/\{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) \left(1 - \frac{Z}{2(Z-1)}\right) + \frac{(1-\nu_+) Z t^2}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})^2}\} \mp \sqrt{\frac{Z^2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}{4(Z-1)^2} - \frac{Z^2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(1+\nu_+)t^2}{2(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(Z-1)} + \frac{Z^2 t^4 (1-\nu_+)^2}{4(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})^2}}. \quad (2.23)$$

Ahora vamos a hacer tender a infinito el número de vecinos cercanos, esto sin afectar el orden relativo de los sitios Fe y Mo . De tal forma que $Z = Z - 1$ y por tanto ahora tendremos que $G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe}$, $G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe}$, $G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo}$, $G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo}$. Y por el principio de exclusión de Pauli tendremos que $G_{\uparrow+}^{Fe} = G_{\uparrow-}^{Fe} = 0$, esto no ocurre con los sitios Mo ya que en estos iones no hay espín localizado.

De esta manera tenemos que

$$G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+ g_{\downarrow+}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+ G_{\downarrow+}^{Fe}}, \quad (2.24)$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_- g_{\uparrow-}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_- G_{\uparrow-}^{Fe}}, \quad (2.25)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\downarrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\downarrow}^{Mo}}, \quad (2.26)$$

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\uparrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\uparrow}^{Mo}}, \quad (2.27)$$

donde w es el ancho de banda, siendo $Z t^2 = (Z - 1) t^2 = \frac{w^2}{4}$. Tomemos un nivel de referencia de energía $\tilde{\epsilon}_{Fe} = 0$, usando la ecuación (2.8), tendremos que $\Delta = \tilde{\epsilon}_{Mo}$ [30].

Con las consideraciones anteriores se reducen las ecuaciones (2.21) y (2.23), $G_{\uparrow-}^{Fe}$ y

G_{\downarrow}^{Mo} se calculan únicamente cambiando el factor ν_+ por ν_- . Por tanto tenemos que

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega \frac{w^2}{4} \nu_+} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_+ - 1) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4} \right) (\nu_+ - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} (\nu_+ + 1) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (2.28)$$

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega \frac{w^2}{4} \nu_-} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_- - 1) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4} \right) (\nu_- - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} (\nu_- + 1) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (2.29)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4}} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_+) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4} \right) (\nu_+ - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} (\nu_+ + 1) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (2.30)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4}} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_-) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4} \right) (\nu_- - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} (\nu_- + 1) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (2.31)$$

Teniendo entonces la solución para el sistema estequiométrico y ordenado.

2.2.3. Sistema no estequiométrico

Hasta el momento se ha estudiado el sistema ordenado del compuesto Sr_2FeMoO_6 , pero estamos interesados en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ donde experimentalmente se ha obtenido que $(-1 \leq x \leq 0,25)$ [13], ya que el parámetro x cambiará las propiedades electrónicas y magnéticas del compuesto estequiométrico Sr_2FeMoO_6 . Usando las mismas ideas que al estudiar el compuesto Sr_2FeMoO_6 donde sólo teníamos sitios $Fe(S)$ y sitios $Mo(S)$ generaremos las funciones de Green correspondientes a cada sitio.

El parámetro x generará dos situaciones diferentes en la estructura, si $x > 0$ ($0 < x \leq 0,25$), significa que en la estructura habrá mayor cantidad de iones Fe que de Mo , generándose antisitios $Fe(AS)$ aún sin presentar desorden en la estructura. En otras palabras los iones excedentes Fe se colocarán dentro de la subred β . Por otro lado si $x < 0$ ($-1 \leq x < 0$), significa que en la estructura habrá mayor cantidad de iones Mo que de Fe , generándose antisitios $Mo(AS)$ aún sin presentar desorden en la estructura. Es decir, los iones excedentes Mo se colocarán dentro de la subred α .

Para términos más sencillos renombraremos a estos enlaces sin considerar los Oxígenos intermedios: $Fe(S) - Mo(S)$, $Fe(S) - Fe(AS)$ y $Mo(S) - Mo(AS)$ o también de la siguiente manera $Fe^\alpha - Mo^\beta$, $Fe^\alpha - Fe^\beta$, $Mo^\beta - Mo^\alpha$ respectivamente.

El acoplamiento de espín de electrones locales del $Fe^\alpha - Fe^\beta$ es antiferromagnético [33], por lo que los Fe^α tendrán espín localizado + [34] y los Fe^β espín localizado -. Esto último que se ha mencionado es importante porque reduce en número de funciones de Green asociadas a los sitios de la estructura ya que no tendremos para los Fe espín localizado + en la subred β ni - en la α . Esto se muestra en la ecuación (2.32)

$$G_{\uparrow-}^{\alpha Fe} = G_{\downarrow-}^{\alpha Fe} = G_{\uparrow+}^{\beta Fe} = G_{\downarrow+}^{\beta Fe} = 0. \quad (2.32)$$

Y por principio de exclusión de Pauli no podemos tener $(\uparrow, +)$ o $(\downarrow, -)$, como se muestra en la ecuación (2.33)

$$G_{\downarrow-}^{\beta Fe} = G_{\uparrow+}^{\alpha Fe} = 0 \quad (2.33)$$

Recordemos que $\tilde{\epsilon}_{Fe}$ y $\tilde{\epsilon}_{Mo}$ las energías de sitio Fe y Mo respectivamente, que son solución del Hamiltoniano de Hubbard, y $\tilde{\epsilon}'_{Fe}$ y $\tilde{\epsilon}'_{Mo}$ para los antisitios Fe y Mo respectivamente, w será el ancho de banda correspondiente a la amplitud de salto $Fe^\alpha - Mo^\beta$, w' lo será para $Fe^\alpha - Fe^\beta$ y $Mo^\beta - Mo^\alpha$. De esta manera construimos las funciones de Green considerando la orientación de espín localizado para el Fe y que los electrones itinerantes pueden provenir de $Mo(S)$ y $Mo(AS)$. Así pues, tendremos dos situaciones, funciones de Green en la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ para $x > 0$ y $x < 0$. Definiremos a n_M^λ que es la probabilidad de tener un ión $M(Fe, Mo)$ dentro de la subred $\lambda(\alpha, \beta)$.

Así pues, tenemos que para el espín \uparrow

$$G_{\uparrow-}^{\beta Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^\alpha g_{\uparrow}^{\alpha Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Fe}^\alpha g_{\uparrow+}^{\alpha Fe}}, \quad (2.34)$$

$$G_{\uparrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^\beta g_{\uparrow-}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^\beta g_{\uparrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.35)$$

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^\alpha g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^\alpha g_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.36)$$

y las correspondientes para el espín \downarrow

$$G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^\beta g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Fe}^\beta g_{\downarrow+}^{\beta Fe}}, \quad (2.37)$$

$$G_{\downarrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^\alpha g_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^\alpha g_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.38)$$

$$G_{\downarrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^\beta g_{\downarrow+}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^\beta g_{\downarrow}^{\beta Mo}}. \quad (2.39)$$

Como en el caso estequiométrico, tomaremos el límite de $Z \rightarrow \infty$, con lo que $Z = Z - 1$, por tanto las funciones de Green ya que ahora tendremos que $G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe}$, $G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe}$, $G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo}$, $G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo}$. Y por el principio de exclusión de Pauli tendremos que $G_{\uparrow+}^{Fe} = G_{\uparrow-}^{Fe} = 0$, por tanto

$$G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}} \quad (2.40)$$

$$G_{\downarrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.41)$$

$$G_{\downarrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.42)$$

para espín \downarrow , y para espín \uparrow como

$$G_{\uparrow-}^{\beta Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.43)$$

$$G_{\uparrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} G_{\uparrow-}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\uparrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.44)$$

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}. \quad (2.45)$$

Teniendo así todas las funciones de Green diferentes de cero para el sistema. Análogamente a la sección anterior cada conjunto de ecuaciones tiene solución para $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ respectivamente en una ecuación de tercer grado

$$\begin{aligned} & \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^3 + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^2 \left\{ \frac{1 - n_{Mo}^{\beta}}{n_{Mo}^{\beta} (\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{n_{Mo}^{\beta} \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4} (n_{Fe}^{\alpha} - n_{Mo}^{\beta}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4} (n_{Mo}^{\alpha} - n_{Fe}^{\beta}) (\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} = 0, \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} & \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^3 + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^2 \left\{ \frac{1 - n_{Mo}^{\alpha}}{n_{Mo}^{\alpha} (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) + \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{n_{Mo}^{\alpha} \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4} (n_{Fe}^{\beta} - n_{Mo}^{\alpha}) (\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) + \frac{w'^2}{4} (n_{Mo}^{\beta} - n_{Mo}^{\alpha}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4} (\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} = 0. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Las funciones $G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$ y $G_{\downarrow}^{\alpha Mo}$ se obtienen al resolver $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ de la ecuación (2.46), mientras que $G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$ y $G_{\uparrow}^{\beta Mo}$ al resolver (2.47) para $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$. Como mencionamos anteriormente, n_M^λ depende del valor de x . Así estudiaremos los casos para $x < 0$ (exceso de Mo) y $x > 0$ (exceso de Fe).

Exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0,25$)

Si existe un exceso de iones Fe dentro de la estructura, tendremos mayor cantidad de Fe que de iones Mo , por lo que aún sin considerar desorden tendremos $Fe(AS)$ que ocuparán sitios Mo

$$\begin{aligned} n_{Fe}^\alpha &= 1, \\ n_{Mo}^\alpha &= 0, \\ n_{Fe}^\beta &= x, \\ n_{Mo}^\beta &= 1 - x, \end{aligned} \tag{2.48}$$

al no existir desorden y exceso de Fe en la estructura, todos los $Fe(S)$ estarán ocupados, y no habrá $Mo(AS)$; como $x > 0$, el valor de x será la probabilidad de ocupación $Fe(AS)$ y por tanto los $Mo(S)$ serán el complemento de los $Fe(AS)$. Al usar los valores de (2.48) en las ecuaciones (2.46) y (2.47) se encuentra la solución para $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ respectivamente y por tanto se resuelven indirectamente las funciones $G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$, $G_{\downarrow}^{\alpha Mo}$, $G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$ y $G_{\uparrow}^{\beta Mo}$.

Exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$)

En este caso el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ tendrá una mayor cantidad de iones Mo que de Fe conforme aumentamos x , esto implica que los iones excedentes de Mo se ubicarán dentro de la subred α , generándose así $Mo(AS)$ aún sin considerar desorden en la estructura. El mínimo valor de x es -1 que implica que tendremos Mo con ausencia total de Fe y el compuesto se reduce a $SrMoO_3$, y $x = 0$ reproduce el caso estequiométrico.

Sin considerar desorden, tenemos que las probabilidades son

$$\begin{aligned} n_{Mo}^\beta &= 1, \\ n_{Fe}^\beta &= 0, \\ n_{Mo}^\alpha &= -x, \\ n_{Fe}^\alpha &= 1 + x. \end{aligned} \tag{2.49}$$

Lo anterior significa que todo el Mo estará en sus sitios, al tener deficiencia de Fe no es posible la existencia de $Fe(AS)$, los $Mo(AS)$ tendrán probabilidad $-x$ ya que x es

estrictamente negativa para este caso y la probabilidad de $Fe(AS)$ será el complemento de $Mo(AS)$. Teniendo que en cada subred tendremos probabilidad total igual a la unidad: $n_{Mo}^\beta + n_{Fe}^\beta = 1$ y $n_{Mo}^\alpha + n_{Fe}^\alpha = 1$.

Al usar los valores de (2.49) en las ecuaciones (2.46) y (2.47) se encuentra la solución para $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ respectivamente y por tanto se resuelve indirectamente las funciones $G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$, $G_{\downarrow}^{\alpha Mo}$, $G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$ y $G_{\uparrow}^{\beta Mo}$.

Solución a las ecuaciones

Las ecuaciones (2.46) y (2.47), son ecuaciones cúbicas de la forma

$$y^3 + ay^2 + by + c = 0, \quad (2.50)$$

donde los coeficientes $(b, c, d) \in \mathbb{C}$ y tiene solución analítica [35], introduciendo una nueva variable x y haciendo el cambio de variable

$$y = x - \frac{a}{3}, \quad (2.51)$$

al sustituir (2.51) en (2.50) se obtiene

$$\begin{aligned} y^3 + ay^2 + by + c &= 0, \\ \left(x - \frac{a}{3}\right)^3 + b\left(x - \frac{a}{3}\right)^2 + c\left(x - \frac{a}{3}\right) + d &= 0, \\ x^3 + x\left(c - \frac{1}{3}a^2\right) + \left(c - \frac{ab}{3} + \frac{2}{27}a^3\right) &= 0, \end{aligned}$$

renombrando las constantes

$$p = \left(c - \frac{1}{3}a^2\right), \quad (2.52)$$

$$q = \left(c - \frac{ab}{3} + \frac{2}{27}a^3\right), \quad (2.53)$$

entonces tenemos que

$$x^3 + px + q = 0. \quad (2.54)$$

La ecuación (2.54) tiene tres raíces complejas. Sea $c = (q^2/4) + (p^3/27)$, de esta manera si $c > 0$ tendremos como solución dos raíces complejas x_1, x_2 y una real x_0 ,

$$\begin{aligned} x_0 &= \alpha_1 + \beta_1, \\ x_1 &= -\frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} + i\sqrt{3}\frac{\alpha_1 - \beta_1}{2}, \\ x_2 &= -\frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} - i\sqrt{3}\frac{\alpha_1 - \beta_1}{2}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

donde

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \left(-\frac{1}{2}q - \sqrt{c}\right)^{1/3}, \\ \beta_1 &= \left(-\frac{1}{2}q - \sqrt{c}\right)^{1/3},\end{aligned}$$

de esta manera al deshacer el cambio de variable en el conjunto de ecuaciones (2.55), se obtiene

$$\begin{aligned}y_0 &= \alpha_1 + \beta_1 - \frac{a}{3}, \\ y_1 &= -\left(\frac{a}{3} + \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2}\right) + i\sqrt{3}\frac{\alpha_1 - \beta_1}{2}, \\ y_2 &= -\left(\frac{a}{3} + \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2}\right) - i\sqrt{3}\frac{\alpha_1 - \beta_1}{2}.\end{aligned}\tag{2.56}$$

El conjunto de ecuaciones (2.56) soluciona las ecuaciones (2.46) y (2.47).

2.2.4. Sistema no-estequiométrico desordenado

Como hemos visto anteriormente la estructura del compuesto Sr_2FeMoO_6 tiene átomos de Fe y Mo que se alternan en las tres direcciones espaciales; los Fe se ubican dentro de la subred α y los Mo en la subred β . Al intercambiar Fe por Mo o viceversa se genera desorden en la estructura, que sería lo análogo a decir que el Mo se ubica en la subred α y Fe en la β . Este factor de desorden lo denotamos por a , donde $a = 1$ implica que todos los Fe se ubican en la subred α ; el desorden máximo se tendría para $a = 0,5$ que implicaría que hay la misma probabilidad que en la subred α (β) haya un Fe o un Mo . Así pues definimos el parámetro a ($1/2 < a < 1$) como la probabilidad n de encontrar a un ión $Fe(Mo)$ en su posición cristalográfica correcta, es decir $n_{Fe}^\alpha = n_{Mo}^\beta = a$, por lo que el complemento de esta probabilidad sería la posibilidad de encontrar a un ión $Fe(Mo)$ en su posición incorrecta $n_{Mo}^\alpha = n_{Fe}^\beta = (1 - a)$.

En una estructura que presenta desorden no sólo existirán enlaces $Fe - O - Mo$, ahora tendremos Mo que ocupen lugares de Fe y viceversa, por tanto definimos a los iones que ocupan posiciones correctas como (S) y los sitios debidos al desorden como antisitios (AS). Los nuevos enlaces posibles son los $Fe(S) - O - Fe(AS)$ y $Mo(S) - O - Mo(AS)$.

De esta manera definimos la probabilidad de encontrar a un ión M (Fe, Mo) dentro de la subred $\lambda(\alpha, \beta)$ como n_M^λ . La probabilidad n_M^λ dependerá del desorden a y de la no estequiometría x , las probabilidades para los sitios posibles serán diferentes para $x < 0$ y $x > 0$.

Al igual que en las dos secciones anteriores de este capítulo, calculamos las funciones de Green asociadas a cada sitio posible del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, tomando

en cuenta que un sitio $Fe(Mo)$ puede estar rodeado tanto por sitios $Mo(Fe)$ como por sus respectivos antisitios. Escribiremos a las funciones de Green en dos conjuntos según la dirección de espín del electrón itinerante. Así tendremos para el espín \uparrow

$$G_{\uparrow-}^{\beta Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\uparrow}^{\alpha Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\uparrow+}^{\alpha Fe}}, \quad (2.57)$$

$$G_{\uparrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\uparrow-}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\uparrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.58)$$

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.59)$$

y las correspondientes para el espín \downarrow

$$G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\downarrow+}^{\beta Fe}}, \quad (2.60)$$

$$G_{\downarrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.61)$$

$$G_{\downarrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\downarrow+}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.62)$$

donde ω , w , w' , ϵ_M y ϵ'_M se han definido en secciones anteriores.

Por las razones ya mencionadas en las secciones anteriores tomaremos el límite $Z \rightarrow \infty$ generando así las relaciones de la ecuación (2.32) y análogamente usaremos la relación de la ecuación (2.33). Así pues los conjuntos de ecuaciones anteriores se reescriben como

$$G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.63)$$

$$G_{\downarrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.64)$$

$$G_{\downarrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.65)$$

para espín \downarrow , y para espín \uparrow como

$$G_{\uparrow-}^{\beta Fe} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \quad (2.66)$$

$$G_{\uparrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} G_{\uparrow-}^{\beta Fe} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\uparrow}^{\beta Mo}}, \quad (2.67)$$

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo} - \frac{w'^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}. \quad (2.68)$$

Estructura con exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$) Al no considerar desorden la probabilidad n_{Fe}^α es $(1+x)$, y si no tomamos en cuenta la no estequiometría y sólo el desorden n_{Fe}^α es a . Por lo que al considerar desorden y no estequiometría n_{Fe}^α será el producto de estas probabilidades independientes

$$n_{Fe}^\alpha = a(1+x),$$

en la misma subred α es posible tener Mo si existe desorden, y como n_{Mo}^α es el complemento de n_{Fe}^α tenemos que $n_{Mo}^\alpha = 1 - n_{Fe}^\alpha = 1 - a(1+x)$. Ahora la probabilidad de que un Fe se ubique en un antisitio implica el cambio de $(1-a)$ por a , entonces $n_{Fe}^\beta = (1-a)(1+x)$ y n_{Mo}^β es el complemento de n_{Fe}^β por lo que $n_{Mo}^\beta = a(1+x) - x$.

Resumiendo lo anterior, al tener desorden y no estequiometría tenemos que

$$n_{Fe}^\alpha = a(1+x), \quad (2.69)$$

$$n_{Mo}^\alpha = 1 - n_{Fe}^\alpha = 1 - a(1+x), \quad (2.70)$$

$$n_{Fe}^\beta = (1-a)(1+x), \quad (2.71)$$

$$n_{Mo}^\beta = 1 - n_{Fe}^\beta = a(1+x) - x. \quad (2.72)$$

Este conjunto de valores de probabilidades lo sustituiremos en las ecuaciones (2.46) y (2.47), de esta forma tenemos

$$\begin{aligned} & \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^3 + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^2 \left\{ \frac{1 - [a(1+x) - x]}{[a(1+x) - x](\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{[a(1+x) - x] \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(1-2a)(1+x)(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Fe})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})} = 0, \quad (2.73) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^3 + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^2 \left\{ \frac{a(1+x)}{[1-a(1+x)](\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[1-a(1+x)] \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[1-a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(x)(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(1-2a)(1+x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[1-a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[1-a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} = 0. \quad (2.74) \end{aligned}$$

Usando (2.56) las ecuaciones (2.73) y (2.74) resuelven para $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ respectivamente y por tanto se resuelven indirectamente las funciones $G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$, $G_{\downarrow-}^{\alpha Mo}$, $G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$ y $G_{\uparrow+}^{\beta Mo}$. Recordando que se resuelve únicamente el caso $x < 0$, para el caso estequiométrico ordenado la solución se toma de las ecuaciones (2.28) -(2.31).

Estructura con exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0,25$)

Cuando introducimos el parámetro de desorden en la estructura, la probabilidad n_M^λ se verá afectada. Al tomar en cuenta el desorden, la probabilidad de encontrar a un Mo en su posición correcta será el producto de probabilidades de tener desorden (a) e independientemente no estequiometría ($1-x$), por lo que

$$n_{Mo}^\beta = a(1-x),$$

y su complemento será $n_{Fe}^\beta = 1 - n_{Mo}^\beta$. Ahora la probabilidad de que un Mo se ubique en un antisitio implica el cambio de $(1-a)$ por a , entonces $n_{Mo}^\alpha = (1-a)(1-x)$ y ya que n_{Fe}^α es el complemento de n_{Mo}^α tenemos que $n_{Fe}^\alpha = a(1-x) + x$.

Resumiendo todo lo anterior tenemos que

$$n_{Fe}^\alpha = a(1-x) + x, \quad (2.75)$$

$$n_{Mo}^\alpha = 1 - n_{Fe}^\alpha = (1-a)(1-x), \quad (2.76)$$

$$n_{Mo}^\beta = a(1-x), \quad (2.77)$$

$$n_{Fe}^\beta = 1 - n_{Mo}^\beta = 1 - a(1-x). \quad (2.78)$$

Este conjunto de valores de probabilidades lo sustituiremos en las ecuaciones (2.46) y (2.47), de esta forma tenemos

$$\begin{aligned} & \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^3 + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}^2 \left\{ \frac{1 - [a(1-x)]}{[a(1-x)](\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[a(1-x)]\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{[a(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(1-2a)(1-x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[a(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})}{[a(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} = 0, \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$\begin{aligned} & \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^3 + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}^2 \left\{ \frac{1 - [(1-a)(1-x)]}{[(1-a)(1-x)](\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[(1-a)(1-x)]\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} \right\} \\ & + \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\} \left\{ \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[(1-a)(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo}) + \frac{w'^2}{4}(1-2a)(1-x)(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[(1-a)(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Fe})}{[(1-a)(1-x)]^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \tilde{\epsilon}'_{Mo})} = 0. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Con ayuda de (2.56) las ecuaciones (2.79) y (2.80) resuelven los valores para $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ respectivamente y por tanto se resuelve indirectamente las funciones $G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$, $G_{\downarrow}^{\alpha Mo}$, $G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$ y $G_{\uparrow}^{\beta Mo}$. Recordando que se resuelve únicamente el caso $x > 0$, para el caso estequiométrico y ordenado la solución se toma de las ecuaciones (2.28)-(2.31).

Calcular la función de Green asociada a un sitio implica poder calcular la densidad de estados asociada a ese sitio en particular, tal y como se mostró en el Capítulo 1, y la densidad de estados (*DOS*) es la suma de todas las contribuciones de densidades locales.

Conocer tanto la *DOS* como las densidades locales nos permiten calcular propiedades electrónicas y magnéticas de compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ tales como la energía de Fermi del sistema E_F , la polarización, el momento magnético, el número de electrones itinerantes, y el valor de valencia de cada sitio $M(Fe, Mo)$.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Densidad de estados

Como hemos mencionado en el capítulo 1, la densidad de estados (*DOS*) es una función que muestra el número de estados correspondientes a un sistema para una determinada energía; para un sistema de muchas partículas, la densidad total de estados será pues la suma de las densidades locales de cada sitio; la densidad de cada sitio se conoce como densidad local de estados. Esta función es sumamente importante ya que con ella estudiamos a detalle el carácter medio metálico del sistema.

Estamos interesados en conocer la densidad de estados correspondiente a cada canal de espín, es decir, conocer la *DOS* para el canal de espín \uparrow y para el espín \downarrow del sistema doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. Esto lo hacemos con el propósito de conocer propiedades electrónicas y magnéticas propias relacionadas a ambos canales de espín.

La densidad local de estados para cada uno de los sitios será:

$$\rho_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}\}, \quad (3.1)$$

$$\rho_{\downarrow}^{\beta Mo} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\downarrow}^{\beta Mo}\}, \quad (3.2)$$

$$\rho_{\downarrow}^{\alpha Mo} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\downarrow}^{\alpha Mo}\}, \quad (3.3)$$

$$\rho_{\uparrow-}^{\beta Fe} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\uparrow-}^{\beta Fe}\}, \quad (3.4)$$

$$\rho_{\uparrow}^{\beta Mo} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\uparrow}^{\beta Mo}\}, \quad (3.5)$$

$$\rho_{\uparrow}^{\alpha Mo} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{\uparrow}^{\alpha Mo}\}. \quad (3.6)$$

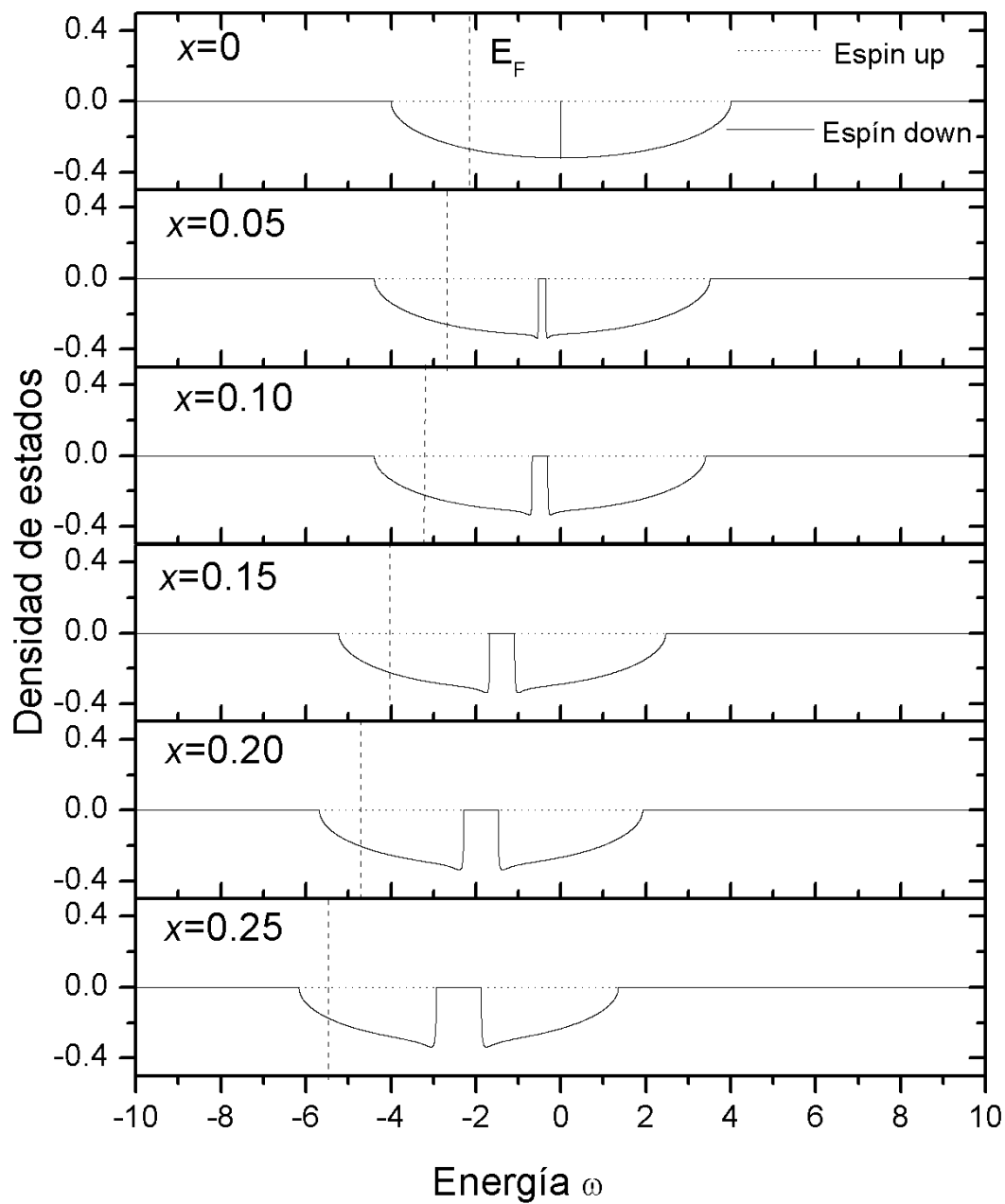


Figura 3.1: Densidad de estados para el caso ordenado con $a = 1$ y diferentes valores de x positivos. Se ha utilizado los valores de correlación electrónica de $U_{eff}^{Mo} = w$, $U_{eff}^{Fe} = 3w$ y $U^{Mo} = U_{eff}^{Mo} + \frac{w}{6}$. La energía ω está normalizada con el factor t , siendo $t = 1$, por lo tanto en las siguientes gráficas de *DOS* se tomará ω/t únicamente como ω .

Y la densidad de estados para cada canal de espín estará dada como

$$\rho_{\downarrow} = n_{Fe}^{\alpha} \rho_{\downarrow+}^{\alpha Fe} + n_{Mo}^{\beta} \rho_{\downarrow}^{\beta Mo} + n_{Mo}^{\alpha} \rho_{\downarrow}^{\alpha Mo}, \quad (3.7)$$

$$\rho_{\uparrow} = n_{Fe}^{\beta} \rho_{\uparrow-}^{\beta Fe} + n_{Mo}^{\beta} \rho_{\uparrow}^{\beta Mo} + n_{Mo}^{\alpha} \rho_{\uparrow}^{\alpha Mo}, \quad (3.8)$$

Las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema se verán alteradas al variar los parámetros correspondientes del desorden a , la no estequiometría x y la diferencia de energía Δ ; que se han introducido en el capítulo 2.

Recordemos que el valor $x = 0$ y $a = 1$, corresponde a una red perfectamente ordenada dividida en dos subredes que están interpenetradas, renombradas con α para la que contiene Fe y β para la que contiene Mo .

En este capítulo se discutirá sobre la densidad de estados correspondientes a la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ para diferentes valores del parámetro del desorden a , así como para el compuesto no estequiométrico variando el parámetro x .

Siguiendo con el análisis de la densidad de estados, la figura (3.1) muestra la variación de la DOS tomando el ordenado $a = 1$, para diferentes valores de $x > 0$, es decir, tendremos mayor cantidad de iones Fe que de iones Mo en la estructura; recordemos que $-1 \leq x \leq 0,25$.

En la figura (3.1) observamos el comportamiento de la densidad de estados para el caso donde tenemos exceso de Fe en el sistema, es decir $x > 0$. Para todos los valores de x se mantiene el estado de medio metal del sistema; se observa que no hay DOS para el canal de espín \uparrow . Esto sucede ya que al existir mayor cantidad de Fe que de Mo en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ se generan $Fe(AS)$, los cuales poseen espín localizado $-$ [33] y por ende espín itinerante \uparrow , mientras que los $Fe(S)$ poseen espín localizado $+$ [34]. Los $Fe(AS)$ no tienen ningún efecto sobre la polarización ya que los electrones itinerantes que pueden moverse sobre estos antisitios son los de espín \downarrow . Por lo tanto, no se generan estados con espín itinerante \uparrow .

La DOS para el exceso de Mo en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ se muestra en la figura 3.2. En la figura 3.2 podemos observar como se modifica la densidad de estados conforme incrementamos el dopaje de Mo en el sistema, en este caso se generan bandas de enlace y anti-enlace en la banda del canal de espín \uparrow , teniendo una banda parcialmente llena para los estados de enlace del Mo y generándose una banda anti-enlace para los Fe con espín \uparrow . En el caso extremo, cuando $x = -1$ tenemos $SrMoO_3$, notamos que la densidad de estados es simétrica en ambas direcciones de espín lo que implica que la polarización sea cero y observamos un comportamiento metálico, siendo todo lo anterior consistente con resultados experimentales [29]. Si tomamos como referencia el sistema despolarizado, $x = -1$, podemos analizar con mayor claridad el intervalo $-1 < x < 0$; cuando comenzamos a aumentar el valor de x en el sistema ya no tendremos únicamente iones de Mo y comenzaremos a tener iones

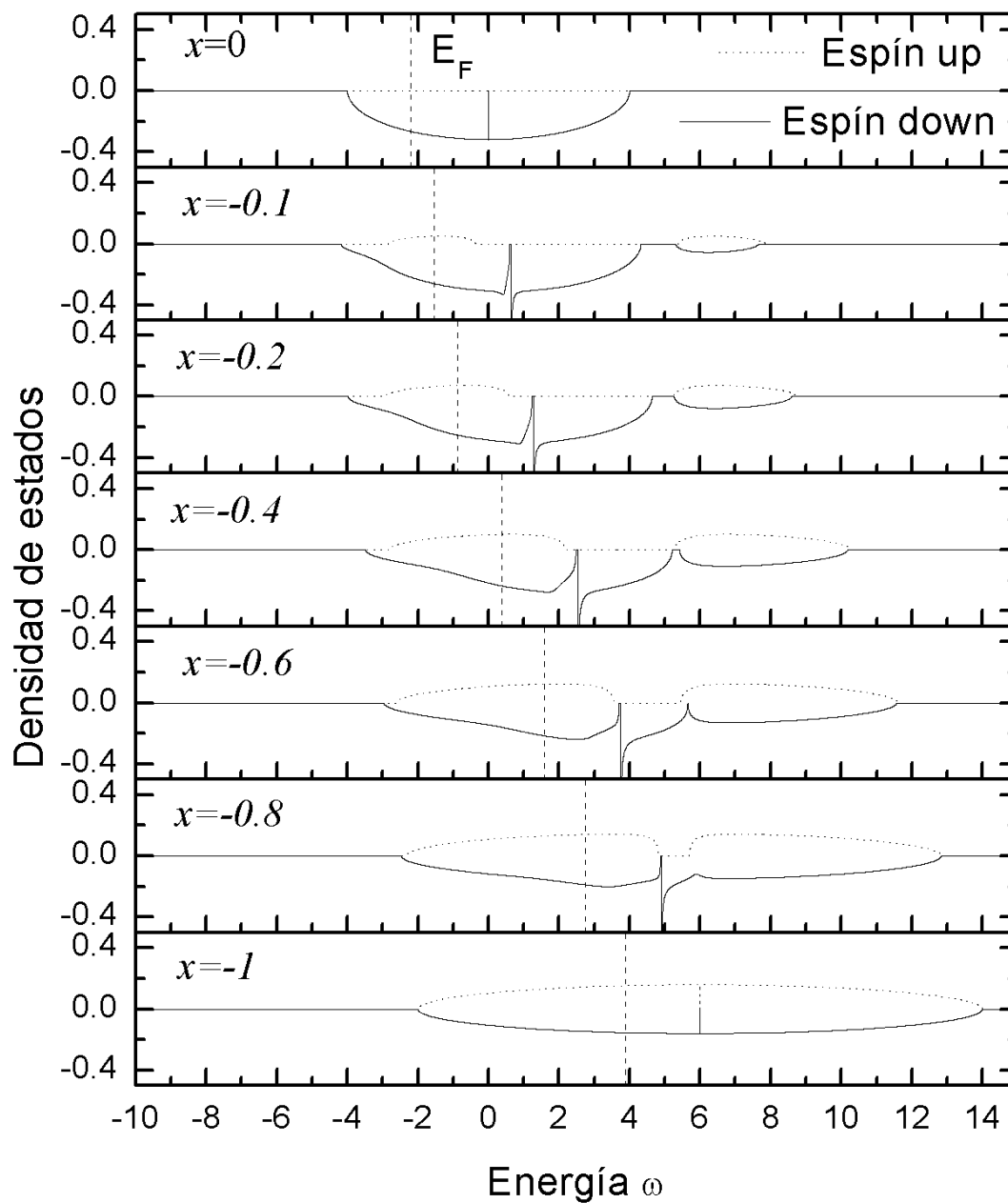


Figura 3.2: Densidad de estados del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de Mo , para diferentes valores de x .

de Fe , al incrementar los iones de Fe la banda la de conducción disminuye, esto se debe a la disminución de los electrones de conducción provenientes del Mo ; generándose un gap ya mencionado que aleja los estados enlace del Mo de los anti-enlace del Fe . Lo anterior es debido a que al incrementar la cantidad de iones Fe , la distancia $Fe - Fe$ es menor, teniendo únicamente alineamiento ferromagnético de espín localizado [34], por lo que los electrones de conducción no pueden pasar por los iones Fe , ya que hay un incremento de energía cinética de los electrones de conducción con espín \downarrow . Por tanto se genera un gap cada vez más grande conforme aumenta x .

Para terminar con el análisis de DOS , consideraremos un sistema desordenado con un caso no estequiométrico, tomaremos el caso con $x = 0,10$. Para este sistema tenemos una estructura con mayor cantidad de Fe que de Mo y tomaremos en cuenta valores de desorden en el compuesto, lo cual complica el cálculo teórico pero nos da una visión más cercana a un compuesto real. Este sistema se muestra en la figura 3.3.

En la figura (3.3) observamos un gap en el canal de espín \downarrow en el sistema ordenado, con una banda de enlace y otra de anti-enlace. Este gap se genera debido a que ahora existen enlaces $Fe(S) - Fe(AS)$ alineados antiferromagnéticamente [33], y los sitios $Fe(AS)$ poseen espín localizado $-$, por lo que únicamente conducen electrones itinerantes con espín \uparrow que provienen del Mo . Mientras que la densidad de estados asociadas a espín \uparrow es generado a partir del desorden, tal y como se discutió para el caso con $x = 0$ y desordenado.

3.2. Electrones de conducción y de valencia

Dentro del cálculo de la densidad de estados podemos calcular el número de electrones de conducción sobre cada sitio de la red; es decir, conociendo la densidad parcial de estados asociada a cualquier sitio de la red: $Fe(S)$, $Fe(AS)$, $Mo(S)$ y $Mo(AS)$, calculamos el número de electrones itinerantes en ese sitio y por tanto la valencia correspondiente. La ecuación (3.9) muestra el número de electrones de conducción

$$n = 3 \int_{-\infty}^{E_F} \rho_i(\omega) d\omega, \quad (3.9)$$

donde el factor 3 proviene del grado de degeneración de los orbitales t_{2g} , $\rho_i(\omega)$ es la densidad de estados del sitio i que corresponde a un Mo o un sitio Fe además de que $\rho_i = \rho_{i\uparrow} + \rho_{i\downarrow}$ y E_F es la energía de Fermi del sistema. La E_F se calcula a partir de la ecuación (3.9), pero tomando la densidad de estados y considerando $n = 1$.

A partir del número de electrones itinerantes calculamos los electrones de valencia que serán el número de electrones disponibles sobre el sitio para formar enlaces.

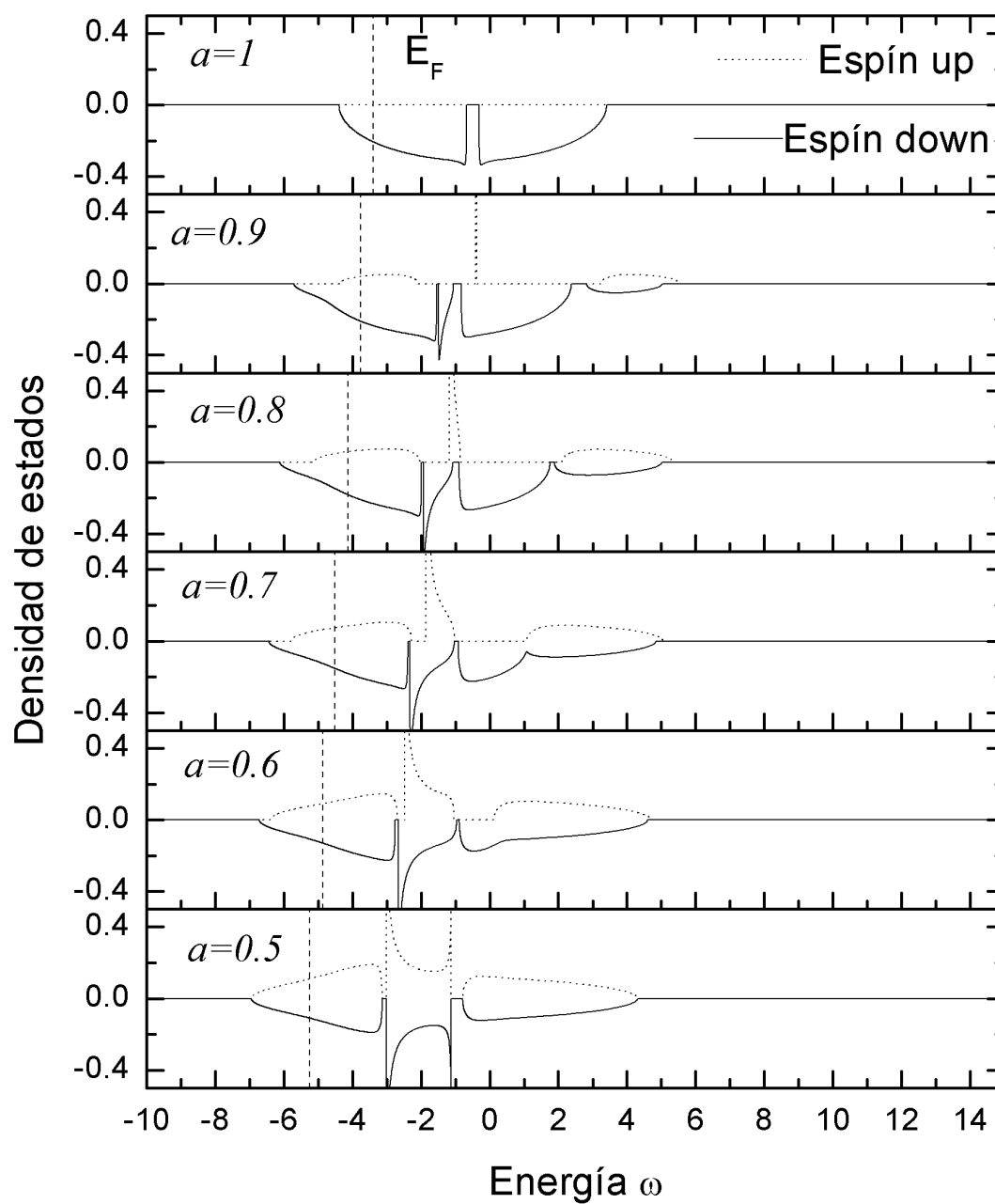


Figura 3.3: Densidad de estados para el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, con diferentes valores de desorden a y exceso de Fe con $x = 0,1$

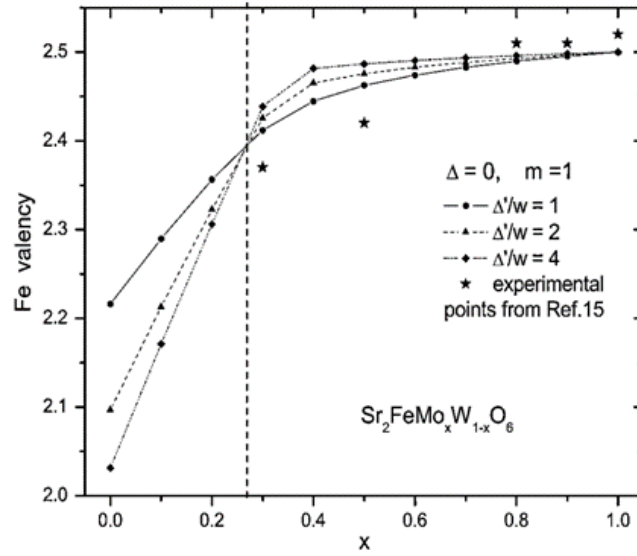


Figura 3.4: Valencia del Fe en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ para diferentes valores de x y de Δ .

Se ha reportado valores de valencia del Fe en compuestos similares al Sr_2FeMoO_6 , uno de estos compuestos es el $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ [36] que posee la misma estructura cristalina que el Sr_2FeMoO_6 y se tiene una sustitución parcial del Mo por W en una concentración x . Tomando diferentes valores de Δ , donde se ha tomado $\Delta = \epsilon_M$ con $M = Mo, W$, el caso sin correlación electrónica, la fase ferromagnético ($m = 1$) y se ha normalizado el número de electrones itinerantes a $n = 1$; se muestra la valencia del Fe en la figura 3.4 para el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$.

En el caso antiferromagnético ($m = -1$) se ha reportado el valor de los electrones de conducción en el Fe y Mo [37] para el caso ordenado del compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ para diferentes valores de Δ sin tomar en cuenta los efectos de la correlación electrónica y se ha tomado $\Delta = \epsilon_M$ con $M = Mo, W$, esto se muestra en la figura 3.5

El caso paramagnético y ferromagnético [38] se muestra en la figura 3.6, donde se reportan los valores de los electrones de conducción de los sitios Mo y Fe , en este caso no se toman en cuenta los efectos de la correlación electrónica, se ha normalizado el número de electrones itinerantes sobre cada sitio a $n = 1$ y se calcula para diferentes valores de Δ , donde $\Delta = \epsilon_M$ con $M = Mo, W$.

Consideremos dos sistemas posibles sobre la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$; el primer caso es para $x > 0$, es decir, tendremos exceso de Fe en la estructura, y el segundo caso será para una estructura con exceso de Mo , es decir, $x < 0$; en ambos casos se comparará con el caso estequiométrico $x = 0$.

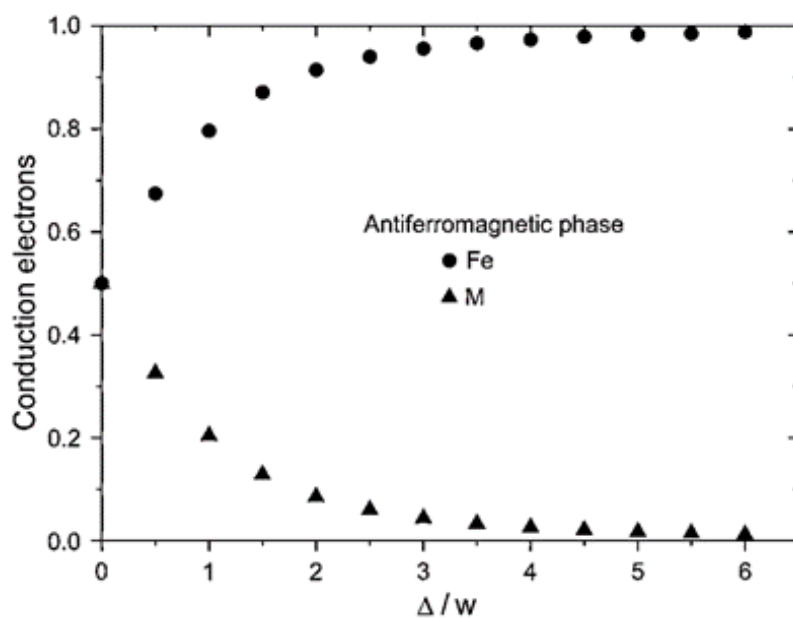


Figura 3.5: Número de electrones de conducción para el caso antiferromagnético ($m = -1$) en el compuesto ordenado $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ para diferentes valores de Δ .

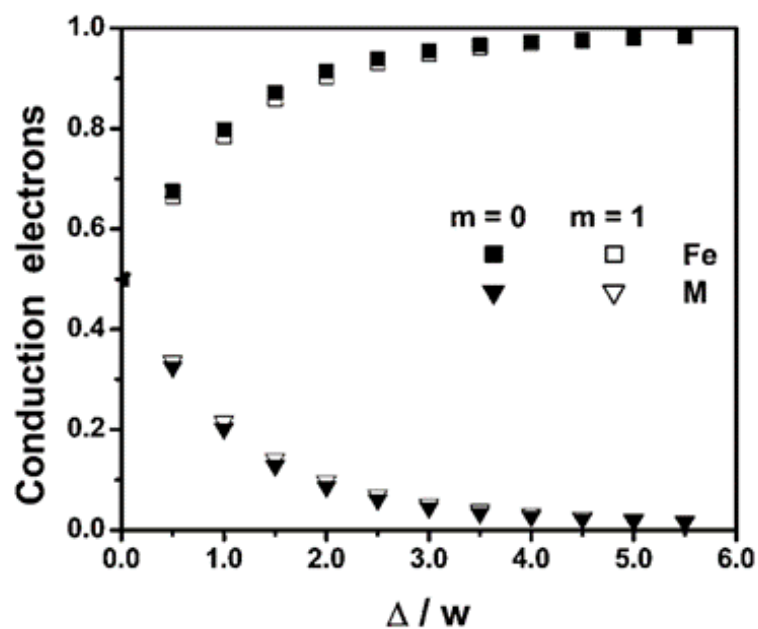


Figura 3.6: Valencia del Fe y Mo en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ para diferentes valores de Δ para el caso paramagnético y ferromagnético.

Recurriendo al análisis de las funciones de Green estudiadas en los capítulos 1 y 2, podemos renombrar a los sitios y anti-sitios en términos de las subredes α y β . De esta forma, los sitios posibles en nuestro sistema desordenado son Fe_{\downarrow}^{α} , Fe_{\downarrow}^{β} , Mo_{\uparrow}^{β} , Mo_{\downarrow}^{β} , Mo_{\uparrow}^{α} y Mo_{\downarrow}^{α} ; tomando en cuenta únicamente el hecho de que un ion Fe o Mo este en posición sitio o antisitio tendremos Fe^{α} , Mo^{β} , Mo^{α} y Fe^{β} siendo las dos primeras configuraciones de los sitios y las dos últimas los antisitios. De lo anterior sabemos que

$$\begin{aligned} Fe^{\alpha} &= Fe_{\downarrow}^{\alpha}, \\ Fe^{\beta} &= Fe_{\downarrow}^{\beta}, \\ Mo^{\beta} &= Mo_{\uparrow}^{\beta} + Mo_{\downarrow}^{\beta}, \\ Mo^{\alpha} &= Mo_{\uparrow}^{\alpha} + Mo_{\downarrow}^{\alpha}. \end{aligned} \tag{3.10}$$

3.2.1. Exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0,25$)

La figura 3.7 muestra el número de electrones de conducción sobre un sitio de Fe^{α} , donde el número de estos electrones itinerantes decae al aumentar el desorden en el sistema y al aumentar x . Sabemos que para el caso estequiométrico, $x = 0$, la valencia del Fe es $2,5+$ [18]. Lo cual corresponde a $0,5$ electrones itinerantes, tal y como se muestra en la figura 3.7. Al decrecer el número de electrones itinerantes crece el número de electrones de valencia. Por tanto, en este caso el valor de 0 electrones itinerantes corresponde a una valencia $3+$. Lo anterior se debe a que el número de electrones en la última capa del Fe debe ser constante. Para analizar el comportamiento del número de electrones itinerantes sobre el Fe es necesario observar la densidad de estados para un sistema con exceso de Fe . Tomemos el caso $x = 0,1$, nos fijamos en la figura (3.3), al incrementar el desorden en el sistema se genera estados con espín \uparrow y decrece la densidad de estados para el canal de espín \downarrow , por tanto el número de electrones itinerantes con espín \downarrow disminuirá y como el Fe^{α} únicamente acepta electrones itinerantes con espín \downarrow entonces decae el número de electrones de conducción sobre este sitio, incrementando los electrones de valencia. De igual forma al aumentar la cantidad de iones Fe en el compuesto generan Fe^{β} que ocupan los lugares de los Mo^{β} quienes son los que proporcionan los electrones itinerantes al sistema, por tanto decrece este valor cuando se incrementa x .

Los electrones de conducción para el Fe^{β} se muestran en la figura 3.8, recordemos que los sitios Fe^{β} son iones de Fe que sustituyen a iones Mo siendo antisitios en la red. El número de los electrones itinerantes de los $Fe(AS)$ crece con el desorden y disminuye cuando aumenta x . Los electrones itinerantes en los antisitios Fe crece con el desorden porque tienen espín localizado – y aceptan únicamente electrones \uparrow , como el desorden disminuye la densidad de estados para estados con espín \uparrow y aumenta

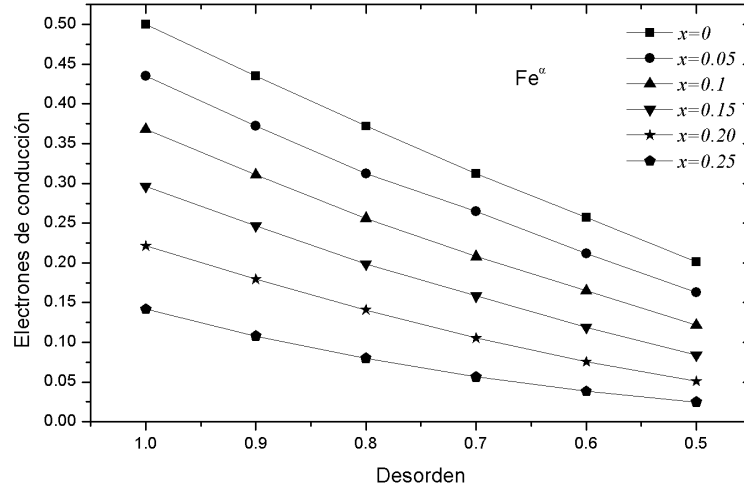


Figura 3.7: Número de electrones de conducción para el Fe^α con exceso de Fe para diferentes valores de desorden a .

la DOS para el canal de espín \uparrow , crece el número de electrones itinerantes \uparrow en los $Fe(AS)$. El efecto de incrementar x en el compuesto, disminuye la cantidad de Mo y por tanto el número de electrones itinerantes. Las valencias en este sitio comenzarían con un valor cercano a $3+$ en el caso donde el número de electrones itinerantes es un valor cercano a 0, hasta $2,8+$ donde el número de electrones itinerantes es 0,2.

El número de electrones itinerantes de los Mo^β se exponen en la figura 3.9. En esta figura observamos que el número de electrones itinerantes decrece al aumentar el valor de x y aumenta con el desorden. El aumento de dopaje de Fe en sitios Mo , como ya se ha discutido, decrece el número de electrones de conducción ya que los electrones de conducción proceden de los iones Mo y al existir menos de estos iones decrece la cantidad de electrones itinerantes. Al incrementar el desorden se genera DOS para ambas direcciones de espín, y el Mo no tiene restricción sobre la orientación de espín itinerante, por tanto crece el valor de los electrones de conducción. Sabemos que la valencia del Mo en un sistema estequiométrico es de $5,5+$, que corresponde a 0,5 electrones itinerantes. De esta forma el valor de 0,8 electrones de conducción correspondería a una valencia de $5,2+$ y 0,15 a una valencia de $5,85+$. Lo anterior es porque el número de electrones en la última capa del Mo debe ser constante.

Por último para el caso $x > 0$, necesitamos analizar los sitios Mo^α que corresponden a los antisitios. La figura 3.10 muestra el número de electrones itinerantes para los $Mo(AS)$, en la cual observamos que decrece el número de electrones de conducción

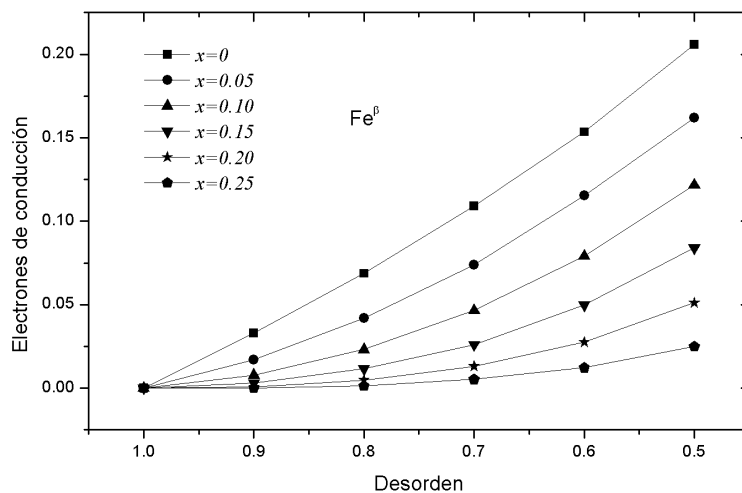


Figura 3.8: Número de electrones de conducción para el $Fe(AS)$ con exceso de Fe , con diferentes valores de desorden a .

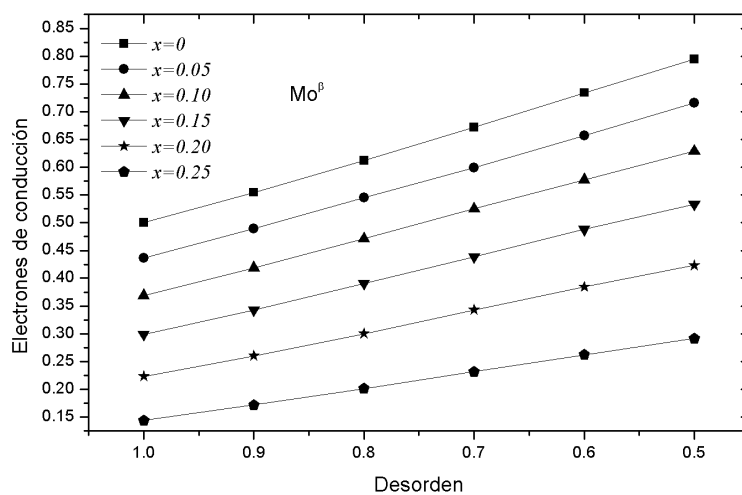


Figura 3.9: Electrones itinerantes en los sitios de Mo , teniendo exceso de Fe en la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

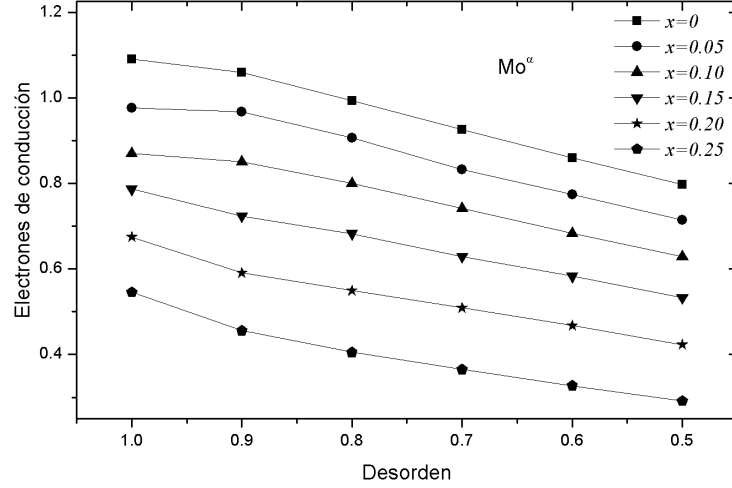


Figura 3.10: Electrones de conducción sobre los antisios Mo , en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, con exceso de Fe .

tanto al incrementar el desorden como al incrementar el dopaje x . En esta figura el punto que representa $x = 0$ y $a = 1$ ha sido tomado como el límite cuando $a \rightarrow 1$, ya que teóricamente en un sistema ordenado con exceso de Fe no existirían antisios Mo , por lo que en el cálculo consideramos que Mo^α en $x = 0$ y $a = 1$ es una impureza del sistema; esto se analizó con mayor claridad en el capítulo 2 al resolver las funciones de Green correspondientes a $x = 0$ y $a = 1$. La cantidad de electrones itinerantes decrece al incrementar x debido a que disminuye la cantidad de Mo en el sistema y por tanto los electrones itinerantes. Caso contrario con los $Mo(S)$, los electrones de conducción para los $Mo(AS)$ decrecen con el desorden. Los $Mo(AS)$ estarán rodeados principalmente de $Mo(S)$ que aportan la mayor cantidad de electrones itinerantes, por tanto los Mo^α deberían tener una mayor aportación en los electrones de valencia y por tanto un menor número de electrones itinerantes. Los electrones de valencia por tanto serían $5+$ para el valor de 1 en los electrones itinerantes y $5,9+$ para el valor de $0,3$ electrones de conducción, entonces en $x = 0$ y $a = 1$ que tenemos aproximadamente $1,1$ electrones de conducción tendríamos una valencia de $4,9 +$.

3.2.2. Exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$)

En el caso de que exista exceso de Mo en la estructura cristalina, los iones adicionales se ubicarán en sitios de la subred α que corresponde a los iones de Fe . De esta manera analizaremos el comportamiento del número de electrones de conducción

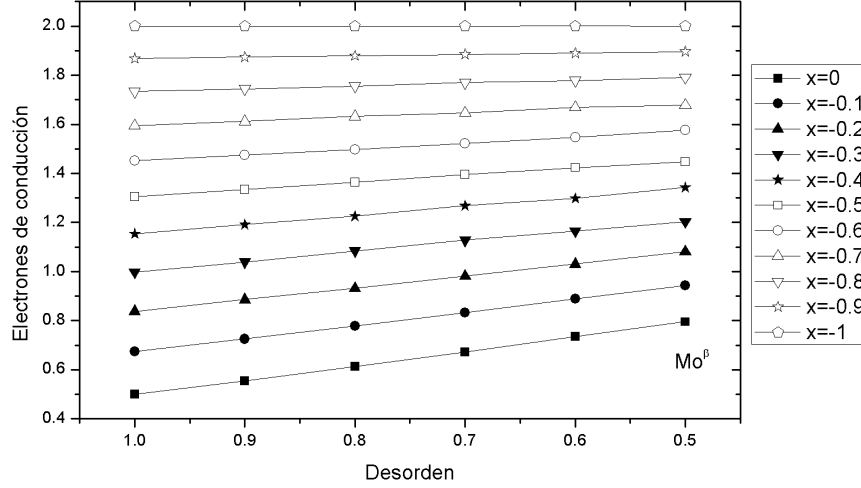


Figura 3.11: Electrones de conducción en los sitios Mo , para exeso de Mo en la estructura doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, cuando $x = -1$ el compuesto se reduce a $SrMoO_3$.

y de valencia para los cuatro diferentes sitios posibles generados por el desorden los cuales son Fe^α , Mo^β , Mo^α y Fe^β .

Los electrones de conducción para los $Mo(S)$ se muestran en la figura 3.11. Recordemos que los electrones itinerantes provienen del Mo , por tanto al incrementar los iones Mo se incrementan los electrones de conducción; para $a = 1$ tenemos aproximadamente 1,1 electrones de conducción, para $x = 0$ tenemos 2 electrones de conducción con $x = -0,1$, el valor de $x = 0$ y $a = 1$ se calcula tomando el límite $a \rightarrow 1$. Con el valor máximo de Mo , $x = -1$, en la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ se obtiene ausencia total de Fe generándose la estructura $SrMoO_3$, donde el Mo trabaja con valencia $4+$, y por lo tanto el número de electrones itinerantes es 2 ante cualquier valor de desorden, ya que al no existir Fe únicamente se intercambian iones Mo por otros iones Mo de forma tal que no se altera la estructura. Al tomar ahora $x \neq -1$ e incrementar su valor, estamos agregando Fe al sistema, reduciendo así el número de electrones itinerantes. Al incrementar el desorden en la estructura se genera DOS para la dirección de espín \uparrow entonces los $Mo(S)$ podrán conducir para ambas direcciones de espín, por lo que se incrementa el número de electrones itinerantes. La valencia para este sitio sería de $4+$ para 2 electrones itinerantes, y una valencia máxima de $5,5+$ para 0,5 electrones itinerantes, pasando por valencia $5+$ con 1 electrón itinerante.

Los electrones itinerantes para los $Mo(AS)$ se muestran en la figura 3.12, por la

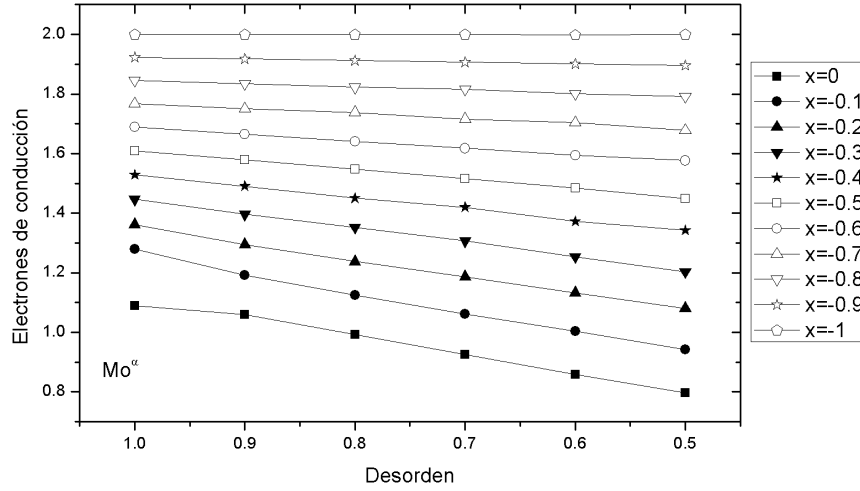


Figura 3.12: Electrones de conducción para los antisitios Mo , en un sistema con exceso de Mo .

misma razón que en los Mo^β el valor de los electrones itinerantes se estabiliza para $x = -1$, teniendo una valencia de $4+$ y 2 electrones de conducción. Al disminuir la cantidad de Mo en el sistema decrecen los electrones itinerantes hasta un valor de 0,8 con $x = 0$ y $a = 0,5$ con una valencia de $5,2+$ aproximadamente. Al incrementar el desorden del sistema el número de electrones itinerantes decae, ya que los $Mo(AS)$ tendrán un ambiente de $Mo(S)$ y estos últimos tienen menos electrones de valencia al aumentar el desorden, por tanto en los $Mo(AS)$ decrece el número de electrones de conducción para aumentar sus electrones de valencia.

En los sitios Fe tendremos electrones de conducción en el intervalo de x excepto para $x = -1$, ya que para este valor no hay Fe en la estructura cristalina. Los electrones itinerantes sobre los sitios Fe^α se muestran en la figura 3.13. Al incrementar Mo en la estructura, se incrementan los electrones itinerantes, tal y como se muestra en la figura. Mientras que el desorden disminuye los electrones de conducción sobre el Fe^α que sólo acepta electrones itinerantes con espín \downarrow , pero el desorden genera estados con espín \downarrow decreciendo la DOS para el canal de espín \uparrow , por lo que el número de electrones itinerantes sobre este sitio decrece con a . La valencia del $Fe(S)$ varía de $2,8+$ para $0,2$ electrones de conducción a $2+$ para 1 electrón de conducción.

Los electrones de conducción en los sitios Fe^β se muestran en la figura 3.14. El número de electrones de conducción aumenta con el desorden ya que el desorden genera DOS para el canal de espín \uparrow y los sitios Fe^β tienen espín localizado – por tanto

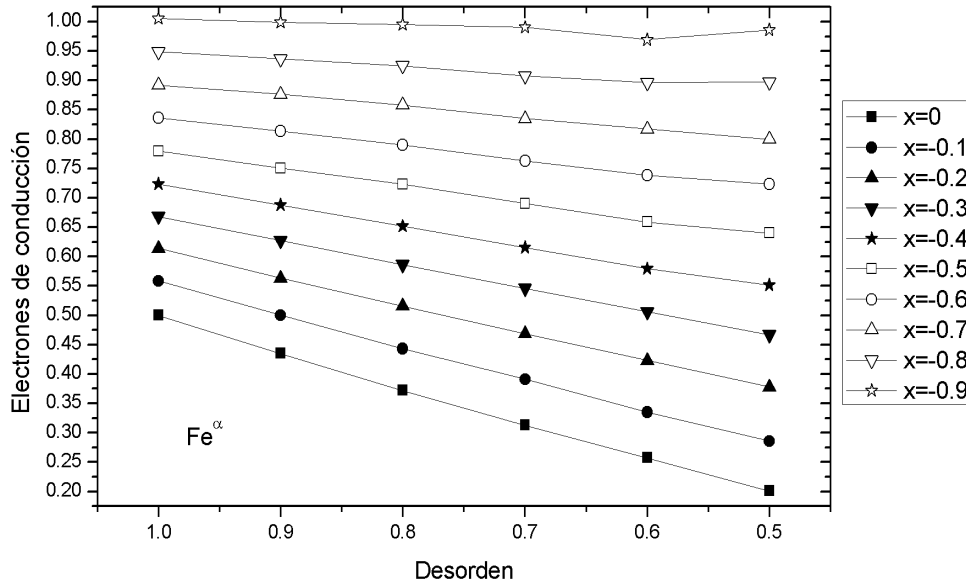


Figura 3.13: Número de electrones itinerantes para el $Fe(S)$, con exceso de Mo en la estructura cristalina $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

conducen electrones con espín \uparrow . Los electrones de conducción crecen al aumentar los iones Mo ya que es el ion que los proporciona.

3.3. Polarización

La polarización P es una medida de orientación del espín de los electrones de conducción en la energía de Fermi, y se define como

$$P = (N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow}), \quad (3.11)$$

donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} son las densidades de estado al nivel de Fermi para los electrones con espín \uparrow y \downarrow relativa del sistema.

En nuestro sistema calculamos la polarización de los espines de electrones itinerantes en función del desorden a y la no estequiometría x en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

La figura 3.15 muestra los valores de la polarización para el caso rico en Mo , se puede observar la polarización completa de espín para el caso estequiométrico ordenado, conforme aumenta el desorden en la estructura se genera densidad de estados para el canal de espín \uparrow lo que provoca un menor valor de la polarización. Al incrementar la cantidad de Mo en la estructura aumentará la cantidad de electrones con espín itinerante \uparrow y por tanto decrece el valor de la polarización. Para el caso $a = 0,5$ la densidad de estados para ambos canales de espín es el mismo, por tanto la polarización será cero para todos los valores de x .

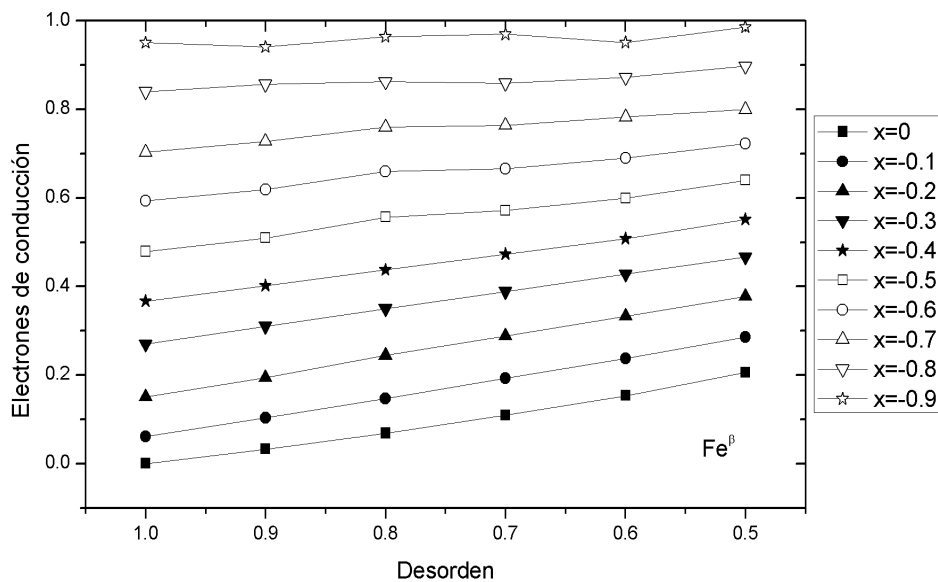


Figura 3.14: Número de electrones itinerantes para el $Fe(AS)$, con exceso de Mo en la estructura cristalina $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$.

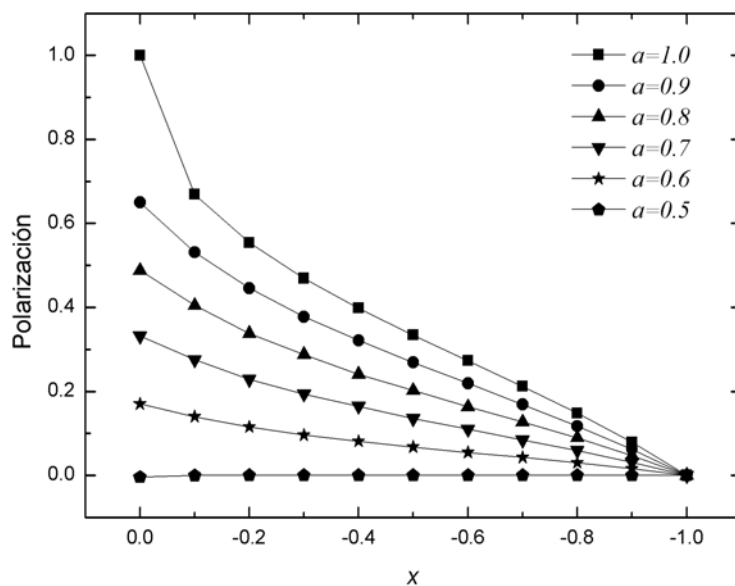


Figura 3.15: Polarización del espín itinerante del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de Mo .

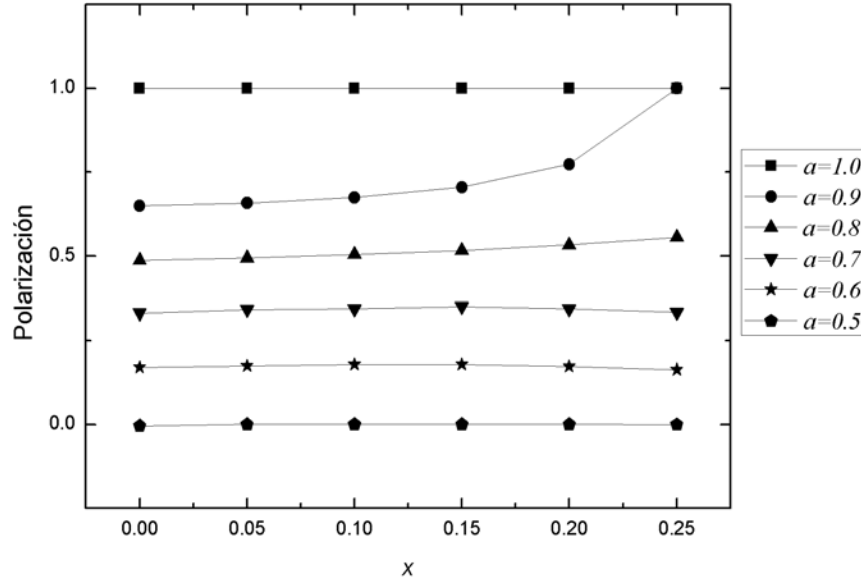


Figura 3.16: Polarización del espín itinerante en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de Fe . Se muestra la polarización para diferentes valores de desorden a .

La figura 3.16 muestra los valores de la polarización para el espín itinerante en el compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de Fe ; al agregar Fe al compuesto no se altera la densidad de estados para el canal de espín \uparrow por lo tanto la polarización se mantiene esencialmente constante al variar el desorden, es decir para cada valor de desorden esperamos un comportamiento constante de la polarización. Al incrementar el valor del dopaje disminuye el valor de la polarización ya que decrece el canal de espín \downarrow debido a que se generan $Fe(AS)$ que sólo admiten electrones con espín \uparrow . Para el caso $a = 0,9$ tendremos poco desorden en el sistema, entonces para altos valores de x tendremos la menor cantidad posible de $Mo(AS)$ por lo cual la polarización tenderá a 1 para el caso $x = 0,25$.

3.4. Momentos magnéticos locales

El momento magnético de un sitio se calcula con su densidad de estados en el nivel de Fermi. El momento magnético se muestra en la ecuación (3.12).

$$\mu = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}, \quad (3.12)$$

donde N_{\uparrow} es la densidad de estados al nivel de Fermi con espín \uparrow y N_{\downarrow} para el espín \downarrow . Hemos calculado el momento magnético únicamente de los electrones itinerantes, para tener el momento magnético total debemos considerar el espín de los electrones

$x = -0,2$		
$\mu(Mo_{\uparrow}^{\alpha}) = 0,1395$	$\mu(Mo_{\downarrow}^{\alpha}) = 0,1328$	$\mu(Mo^{\alpha}) = 0,0067$
$\mu(Fe_{\uparrow}^{\alpha}) = 0$	$\mu(Fe_{\downarrow}^{\alpha}) = 0,4899$	$\mu(Fe^{\alpha}) = -0,4899$
$\mu(Mo_{\uparrow}^{\beta}) = 0,1901$	$\mu(Mo_{\downarrow}^{\beta}) = 0,6474$	$\mu(Mo^{\beta}) = -0,4572$
$x = -0,5$		
$\mu(Mo_{\uparrow}^{\alpha}) = 0,4257965$	$\mu(Mo_{\downarrow}^{\alpha}) = 0,3791$	$\mu(Mo^{\alpha}) = 0,0466$
$\mu(Fe_{\uparrow}^{\alpha}) = 0$	$\mu(Fe_{\downarrow}^{\alpha}) = 0,3894$	$\mu(Fe^{\alpha}) = -0,3894$
$\mu(Mo_{\uparrow}^{\beta}) = 0,5007070$	$\mu(Mo_{\downarrow}^{\beta}) = 0,8049$	$\mu(Mo^{\beta}) = -0,3042$

Cuadro 3.1: Momentos magnéticos para algunos sitios con exceso de Mo

$x = 0,25$		
$\mu(Fe_{\uparrow}^{\alpha}) = 0$	$\mu(Fe_{\downarrow}^{\alpha}) = 0,142083964$	$\mu(Fe^{\alpha}) = -0,142083964$
$\mu(Fe_{\uparrow}^{\beta}) = 0$	$\mu(Fe_{\downarrow}^{\beta}) = 0$	$\mu(Fe^{\beta}) = 0$
$\mu(Mo_{\uparrow}^{\beta}) = 0$	$\mu(Mo_{\downarrow}^{\beta}) = 0,107916411$	$\mu(Mo^{\beta}) = -0,107916411$

Cuadro 3.2: Momentos magnéticos para algunos sitios con exceso de Fe

localizados. Denotaremos como $\mu(M_{\sigma}^{\lambda})$ al momento magnético asociado a $M(Fe, Mo)$, en la subred $\lambda(\alpha, \beta)$ con espín itinerante $\sigma(\uparrow, \downarrow)$, y por tanto el momento magnético para cada sitio $\mu(M^{\lambda}) = \mu(M_{\uparrow}^{\lambda}) - \mu(M_{\downarrow}^{\lambda})$. En el cuadro (3.1) se muestran los valores del momento magnético para algunos sitios en particular tomando siempre el caso ordenado, $a = 1$.

Para el caso con exceso de Mo , tenemos momentos magnéticos negativos para los $Mo(S)$ y $Fe(S)$, esto debido a que al no existir desorden en el compuesto hay una mayor cantidad de estados con espín \downarrow en el sistema para los iones que permanecen en su sitio correcto. No así para los $Mo(AS)$ que genera densidad de estados con espín \uparrow y por tanto tienen un momento magnético positivo. Asignamos el valor de 0 al sitio Fe_{\uparrow}^{α} ya que este sitio no existe en la estructura.

En el cuadro 3.2 se muestran resultados para el momento magnético de sitios en la estructura $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ con exceso de Fe , $x = 0,25$. Notamos que Fe^{α} y Mo^{β} tienen momento magnético negativo para sus electrones itinerantes, ya que en estos sitios sólo hay contribución \downarrow a la densidad local de estados. Mientras que los antisitios Fe tendrán momento magnético 0 porque no existe Fe_{\downarrow}^{β} y no hay contribución al espín \uparrow de este sitio a la densidad local de estados.

Conclusiones

En el sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ el estado medio-metálico se ve afectado por los Mo antisitios (AS), estos antisitios se generan bajo dos situaciones: la primer circunstancia es el desorden ($a \neq 1$), y la segunda es el exceso de Mo ($x < 0$).

En la estructura con exceso en Fe ($x > 0$) el número de electrones de conducción del Fe disminuye al aumentar el valor de x , entonces el estado de valencia aumenta de $2,5+$ tendiendo a $3+$, esto se debe a que al disminuir la cantidad de Mo decrece el número de electrones itinerantes. Mientras que en el caso con exceso de Mo el valor de los electrones de conducción aumenta al incrementar la cantidad de Mo en la estructura, por lo cual la valencia disminuye, en el caso extremo $x = -1$ se obtiene la valencia más pequeña para el Mo , es decir de $4+$.

En el caso rico en Fe el número de los electrones de conducción decrece en los sitios de Fe conforme aumenta el desorden ya que estos sitios sólo aceptan electrones con espín itinerante \downarrow y el efecto del desorden es disminuir el canal de espín \downarrow generando densidad de estados (DOS) para \uparrow ; mientras que la cantidad de electrones de conducción crece para los $Fe(AS)$ y $Mo(S)$ conforme aumenta el desorden y decrece para los $Mo(AS)$.

Cuando existe mayor cantidad de Mo en la estructura, crece el número de electrones de conducción para los $Mo(S)$ y $Fe(AS)$ de acuerdo al aumento de a , y decrece para los $Mo(AS)$ y $Fe(S)$ al aumentar el desorden. Los $Fe(AS)$ crecen ya que estos aceptan electrones \uparrow que se generan al incrementar Mo en el compuesto, y por ende decrece en $Fe(S)$. En los $Mo(AS)$ la valencia debe aumentar al tener un ambiente mayoritario de $Mo(S)$ que son los que proporcionan electrones itinerantes.

Los momentos magnéticos locales para el caso $x < 0$, teniendo una estructura ordenada, son negativos en los (S); mientras que en los antisitios Mo el momento magnético es positivo. Lo anterior se explica al recordar que el exceso de Mo genera DOS para espín \uparrow .

En el caso $x > 0$, los $Fe(S)$ y $Mo(S)$ tendrán un momento negativo, mientras que los $Fe(AS)$ tendrán momento magnético igual a cero. Esto se debe a que al no existir desorden ni exceso de Mo no se genera densidad de estados para el espín itinerante \uparrow .

Bibliografía

- [1] W. Duncan ed., *Functional Oxides*, John Wiley & Sons, Ltd. (2010).
- [2] M. N. Bailbich et al., *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472 (1988).
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett* **71**, 2331 (1993).
- [4] C. N. Rao, A. K. Cheetham and R. Mahesh, *Chem. Mater.* **8**, 2421 (1996).
- [5] K. I. Kobayashi et. al., *Nature (London)* **395**, 677 (1998).
- [6] J. Inoue, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- [7] Y. Lu, W. Li, G. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Sun, Y. Wang and V. Dravid, *Phys. Rev. B* **54**, R8357 (1983).
- [8] D. Serrate, J. M. De Teresa, P.A. Algarabel, M. R. Ibarra and J. Galibert, *Phys. Rev. B* **71**, 104409 (2005).
- [9] D. D. Sarma et. al., *Phys. Rev. Lett* **98**, 157205 (2007).
- [10] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett* **50**, 2024 (1983).
- [11] M. Bibes et. al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2629 (2003).
- [12] J. Linden, T. Shimada, T. Motohashi, H. Yamauchi and M. Karppinen, *Solid State Communications* **129**, 129 (2004).
- [13] D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura and M. Avignon, *Physical Rev. B* **73**, 094419 (2006).
- [14] D. D. Sarma et. al., *Solid State Commun* **114**, 465 (2000).
- [15] M. García-Hernández, et. al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2443 (2004).

- [16] S. Maekawa et. al., *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2003).
- [17] J. R. Suárez, *Acoplamiento y estructura magnética dentro del modelo de doble y súper intercambio*, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Doctorado, México D.F. (2010).
- [18] J. Lindén, T. Yamamoto, J. Nakamura, H. Yamauchi and M. Karppien, *Physical Review B* **66**, 184408 (2002).
- [19] E. Carvajal, *Propiedades electrónicas y magnéticas de compuestos con estructura de doble perovskita*, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Doctorado, México D.F. (2004).
- [20] X. F. Zhu, Q. F. Li and L. F. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 075218 (2008).
- [21] J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen and H. Yamauchi, *Applied Physics Letters* **76**, 2925 (2000).
- [22] J. Lindén, T. Yamamoto, H. Yamauchi and M. Karppinen, *Physica B* **312-313**, 787 (2002).
- [23] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd. Ed, Springer Series in Solid State Vol 7 (2006).
- [24] J. Hubbard Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **276**, 238 (1963); **281**, 401 (1964).
- [25] Y. Tomikawa, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi and Y. Tokura, *Physical Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [26] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Tylor and K. R. Poeppelmeir, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 197 (1993).
- [27] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray and A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2549 (2000).
- [28] K. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* **395**, 6703, 677 (1998).
- [29] B. Aguilar, O. Navarro and M. Avignon, *Europhys Lett.* **88**, 67003 (2009).
- [30] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, *Eur. Phys. Journal B* **48**, 179 (2005).
- [31] J. Linden, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2925 (2000).

-
- [32] O. Chmaisssen, *et. al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 14197 (2000).
- [33] J. H. Park et al., *Nature* **392**, 704 (1998).
- [34] B. Martínez, J. Navarro, Ll Balcells and J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10515 (2000).
- [35] A. G. Kurosch, *Curso de álgebra superior*, Mir, URSS (1977).
- [36] O. Navarro, B. Aguilar y M. Avignon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 1246 (2010).
- [37] O. Navarro, E. Carvajal, B. Aguilar and M. Avignon, *Physica B* **384**, 110 (2006).
- [38] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B, *Alascio, Phys. Stat. Sol. B* **242**, 1942 (2005).