

00358

UNAM
POSGRADO
Ciencia e Ingeniería
de Materiales



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MAGNÉTICAS
DE COMPUESTOS CON ESTRUCTURA
DE DOBLE PEROVSKITA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A :
M. EN C. ELIEL CARVAJAL QUIROZ**

TUTOR

DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ



MÉXICO, D. F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Propiedades electrónicas y magnéticas de
compuestos con estructura de doble
perovskita**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(Ciencia de Materiales)
P R E S E N T A
M. en C. Eliel Carvajal Quiroz

Tutor: Dr. Oracio Navarro Chávez

México, D.F.

2004

Resumen

Propiedades electrónicas y magnéticas de compuestos con estructura de doble perovskita

por

M. en C. Eliel Carvajal Quiroz

Universidad Nacional Autónoma de México

En esta tesis se estudian las propiedades electrónicas y magnéticas de las perovskitas ordenadas Sr_2FeMO_6 (donde M es un metal de transición); entre estas, algunos compuestos son semimetálicos con una temperatura de Curie elevada, como Sr_2FeMoO_6 , mientras que otros son aislantes antiferromagnéticos, como el Sr_2FeWO_6 . Se emplea un modelo de tipo doble intercambio con interacción entre los electrones localizados y los electrones de conducción, un hamiltoniano de amarre fuerte y el método de expansión de perturbaciones renormalizadas para estudiar el comportamiento de T_c como función del número de electrones de conducción y como función de la diferencia de energía de transferencia entre $Fe - M$. Se encuentran densidades de estados, para los compuestos antes mencionados, consistentes con las medidas de resistividad reportadas y, también, con los cálculos hechos por otros autores. Mostramos que el incremento de la T_c no es consecuencia de un simple incremento del número de portadores, pero se favorece cuando la energía de transferencia entre los iones metálicos es pequeña; además, el comportamiento de las valencias de Fe y Mo que calculamos se ajusta a los valores experimentales reportados. También se consideran los compuestos $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, que presentan una transición magnética, y una transición metal-aislante, como función de x . La correspondencia entre nuestros resultados y los datos experimentales, aunada a la reducida exigencia de recursos computacionales, nos permiten concluir que el modelo presentado no solamente es adecuado para los estudios aquí realizados sino que podría ser de gran utilidad para estudiar otros compuestos con estructura de doble perovskita, en los que se observe magnetorresistencia colosal.

A Mayka

...por todo.

Agradecimientos

Tal parece que lo que nos resulta evidente bloquea las palabras. Llegado el momento de agradecer el apoyo de que he sido objeto no se por quién comenzar. Quizá tendría que agradecer en primer lugar a la maravillosa institución que es la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo lo que significa como proyecto del país. A los miembros de mi comité tutorial, tanto como a los del jurado, quiero agradecerles el tiempo que dedicaron para revisar este trabajo y las sugerencias que hicieron. El apoyo económico que permitió mi estancia en el posgrado provino de una beca doctoral, tanto como del proyecto 33630-E, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. En su momento, también recibí apoyo complementario de la Dirección General de Estudios de Posgrado, la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (Proyecto IN106600) y el Instituto de Investigaciones en Materiales. Al Instituto de Investigaciones en Materiales también quiero agradecerle el espacio y los recursos materiales que me facilitó. Al Dr. Oracio Navarro quiero agradecerle el apoyo y la confianza, que surgieron mucho antes que el trabajo conjunto. A mi madre y mis tíos les quiero agradecer el haberme enseñado, con el ejemplo, que "si te interesas por alguna cosa, sea cual sea, debes volcarte sobre ella con todas tus fuerzas. Abrazarla con ambos brazos, apretujarla, amarla y sobre todo apasionarte por ella. Si no hay entusiasmo no vale la pena. El simple acaloramiento no basta. Hay que ponerse al rojo vivo y apasionarse al máximo. Si no, no vale la pena." (R. Dahl). A Citlali por su cariño. Atahualpa, Lara, Daniel, Tere, Octavio, Agustín y demás miembros de la Lee Hendr's Foundation, gracias por ser.

Índice

Lista de figuras	vi
1 Introducción	1
2 Modelo electrónico	4
2.1 Electrones en redes periódicas	4
2.1.1 Aproximación de enlace fuerte	5
2.2 El espín del electrón	14
2.2.1 Estado base de los iones magnéticos	15
2.3 Manganitas	16
2.4 Estructuras electrónica y magnética	17
2.5 Magnetorresistencia colosal	23
3 Expansión de perturbaciones renormalizadas	28
3.1 Discusión del método de expansión de perturbaciones renormalizadas	28
3.2 Aplicación del RPE en una red de Bethe	31
3.3 Funciones de Green para una red binaria	35
4 Funciones de Green para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6	37
4.1 Sistema Sr_2FeMoO_6	37
4.2 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$	40
4.3 Sistema desordenado	41
5 Resultados y discusión	45
5.1 Sistema Sr_2FeMoO_6	46
5.2 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$	53
5.3 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ desordenado	61
6 Conclusiones	66
A Funciones de Green	68
A.1 Funciones de Green	68
A.2 Funciones de Green independientes del tiempo	70

Bibliografía

Lista de figuras

- 2.1 Solución de la Ec. (2.30) para $\epsilon_0 = 0$, $\beta = -1$ y con una pequeña parte imaginaria en la energía (10^{-3}). Cabe señalar que la densidad de estados para la cadena lineal tiene singularidades en $E = \epsilon_0 \pm 2\beta$ y que los estados permitidos se encuentran dentro de estos límites. 11
- 2.2 Elemento diagonal de matriz $G^\pm(l, l; E)$ vs. E para una red cuadrada 2-D. $B = 4\beta$ y es la mitad del ancho de banda. 13
- 2.3 Elemento diagonal de matriz $G(l, l; E)$ vs. E para una red cúbica simple. $B = 6\beta$ es la mitad del ancho de banda. 15
- 2.4 Unidad estructural básica de las perovskitas ABX_3 . A la izquierda se presenta con un átomo metálico A en el centro y ocho átomos metálicos B , de menor radio, ocupando los vértices; doce átomos no metálicos X ocupan los puntos medios de las aristas. A la derecha puede verse uno de los octaedros que forman los átomos no metálicos X alrededor de los átomos metálicos B 18
- 2.5 Estructura esquemática de la doble perovskita ordenada $A_2B'B''O_6$. Los átomos de los metales de transición B' (Fe) y B'' (W , Mo) ocupan alternadamente los sitios B de la perovskita, formando octaedros enlazados de $B'O_6$ y $B''O_6$, como se muestra a la derecha. Los átomos de los sitios A y X se omiten en la figura para simplificarla. 20
- 2.6 En la configuración $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, la transferencia simultánea de un electrón desde el Mn^{3+} al O^{2-} y del O^{2-} al Mn^{4+} ocasiona una gran conductividad eléctrica y la orientación paralela de los momentos magnéticos de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Esta interacción se conoce como el esquema de doble intercambio. 21
- 2.7 Estructura y densidades de estados para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 , que presenta magnetorresistencia a temperatura ambiente. Tomada de [5]. 22
- 2.8 Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles d de un ión metálico de transición, debido a un ambiente cúbico en la red. 23

2.9	Representación esquemática de la propuesta de Zener para explicar el ferromagnetismo. Se considera que existen electrones localizados y móviles. Los acoplamientos relevantes son: el acoplamiento de Hund (J_H), la probabilidad de salto (t) y el intercambio antiferromagnético directo (J_{AF}).	24
2.10	Estructura y densidades de estados para la doble perovskita Sr_2FeReO_6 . Tomada de [32].	27
3.1	Densidad de estados para una red de Bethe donde cada punto tiene cuatro vecinos cercanos. Las auto-energías de sitio son $\epsilon_A = 0.5$ y $\epsilon_B = -0.5$ y la conectividad es $K = 3$	34
5.1	Densidad de estados total <i>vs.</i> energía (ω) para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ) entre los metales de transición <i>Fe</i> y <i>Mo</i> en la doble perovskita Sr_2FeMoO_6	47
5.2	Evolución de la densidad de estados, como función de la energía (ω), cuando se modifica el estado magnético (m) de la doble perovskita $Sr_2Fe_2MoO_6$	48
5.3	Variación de la temperatura de Curie (T_c) como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ).	49
5.4	Variación de la magnetización de saturación (m_s) como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ).	50
5.5	Variación de la temperatura de Curie (T_c) para el Sr_2FeMoO_6 , como función de la energía de transferencia (Δ), para un llenado de la banda igual a 1 (gráfica superior); y diferencia energética para las fases ferromagnético y antiferromagnético (gráfica inferior). La línea discontinua señala el valor de la energía magnética resultante de la interacción de superintercambio entre iones de <i>Fe</i>	52
5.6	Densidad de estados (ρ_σ) <i>vs.</i> energía, como función de x , para el sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ en el estado ferromagnético ($m = 1$). El nivel de Fermi (E_F) se indica con la línea punteada.	54
5.7	Densidad de estados (ρ_σ) <i>vs.</i> energía, como función de x , para el sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ en el estado paramagnético ($m = 0$). El nivel de Fermi (E_F) se indica con la línea punteada.	55
5.8	Comportamiento de la temperatura de Curie (T_c/w), como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la concentración de <i>Mo</i> en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$	56
5.9	Comportamiento de la temperatura de Curie (T_c/w), como función de la concentración (x) de <i>Mo</i> en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, para el caso en que el llenado de las bandas es $n = 1$	57

5.10	Diferencia de energía ΔE entre las fases ferromagnética y antiferromagnética <i>vs.</i> la concentración, en el caso $n = 1$, para el $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$.	58
5.11	Valencia de los iones de Fe y Mo , como función de la energía de transferencia (Δ), para los estados ferromagnético y paramagnético.	60
5.12	Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.1}W_{0.9}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W	61
5.13	Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.1}W_{0.9}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W para diferentes valores $\Delta' \leq 10$	62
5.14	Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.2}W_{0.8}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W	63
5.15	Variación de la DOS para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.2}W_{0.8}O_6$ con diferentes valores de Δ'	64

Capítulo 1

Introducción

Desde que se desarrolló el transistor, a mediados del siglo veinte, permanentemente se ha incrementado la rapidez con que se transita del descubrimiento de los fenómenos físicos a la comercialización de los dispositivos en los que se emplean los primeros. Si bien esta rapidez no se ha observado en toda la investigación básica en física, ha sido una característica en el área de la materia condensada y esto ha beneficiado particularmente a la industria de la electrónica. Así, las aplicaciones de los fenómenos físicos en la electrónica, han jugado un papel relevante en la tecnología asociada al procesamiento de la información, desde las primeras aplicaciones del bulbo hasta el uso extensivo de la magnetorresistencia. Este último, es uno de los mejores ejemplos de la historia exitosa de la materia condensada: la comercialización de los materiales que presentan magnetorresistencia gigante, que son empleados en las cabezas lectoras para los discos duros de las computadoras.

Magnetorresistencia es el nombre que se le asigna al gran cambio que sufre la resistencia eléctrica (ρ) de un material, inducido por un campo magnético externo. Aunque el fenómeno puede observarse, más o menos, en todos los metales y semiconductores, la magnitud de la magnetorresistencia puede tener valores muy diferentes de un material a otro. En los hechos, la magnetorresistencia se adjetiva de manera diferente dependiendo de su magnitud, pues cubre un gran intervalo de valores. Más aún, aunque el fenómeno ya se conocía, cobró interés cuando se observaron cambios importantes en la resistencia eléctrica de algunas estructuras laminares magnéticas; estas se componen de materiales ferromagnéticos y no magnéticos, que por si solos no tienen propiedades relevantes, pero tienen un comportamiento conjunto radicalmente diferente cuando se alternan capas delgadas de ellos. Por la magnitud de los cambios medidos, a este fenómeno se le llamó magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés); es posible observar el fenómeno aún si los materiales se encuentran a temperatura ambiente, y se observa una reducción significativa de ρ al aplicar campos típicos de décimas de tesla. Asociada a estos compuestos, se tiene una densidad de estados que permite se presente transporte de carga con portadores cuyo espín se encuentra polarizado; estas características han permitido el uso de los materiales con

GMR en grabación magnética, memorias no volátiles y juntas túnel magnéticas [1, 2].

A diferencia de los materiales laminares antes mencionados, en los compuestos derivados de la perovskita $LaMnO_3$ (manganitas) se observan caídas mucho mayores en ρ , con campos típicos de algunos teslas. Debido a que la magnetorresistencia es mayor a la de los compuestos con GMR, se le ha etiquetado como magnetorresistencia colosal (CMR, por sus siglas en inglés). Estos compuestos no solamente presentan propiedades de magnetotransporte inesperadas sino que también tienen un diagrama de fases muy complejo, pues presenta orden de espín, de carga, de red y orbital. Además de que la CMR está asociada con una transición de fase entre los estados ferromagnético y paramagnético, cuando se modifica la concentración de huecos puede verse una transición metal-aislante en los compuestos. Junto a todas estas características, las manganitas son intrínsecamente inhomogéneas [3, 4].

Las aplicaciones comerciales de la magnetorresistencia van más allá de su utilidad en las cabezas lectoras; también puede hacerse uso del fenómeno en otros dispositivos, como en sensores magnéticos, memorias o electrodos en celdas de combustible de estado sólido. Sin embargo, la primer aplicación es la inmediata, ya que una mayor magnetorresistencia del material tiene asociada la posibilidad de respuesta a menores señales magnéticas, y esto lleva de la mano la posibilidad de incrementar dramáticamente la capacidad de almacenamiento. Pero estas aplicaciones prácticas requieren que los materiales magnetorresistivos operen a temperatura ambiente y que la gran respuesta se presente aún frente a campos pequeños. Esto es lo que hace atractiva a la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 [5, 6], pues no solamente presenta un enorme cambio en la resistencia eléctrica como respuesta a un pequeño campo magnético, sino que su naturaleza semi-metálica da lugar a que los portadores de carga tengan espines polarizados en el estado base. Igualmente interesante es el compuesto Sr_2FeWO_6 , que es un aislante antiferromagnético [7], y se encuentra en uno de los extremos de la serie $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$. En este último sistema, el estado base cambia entre los extremos antes señalados, dependiendo del valor de x (*i.e.*, de las cantidades relativas de Mo y W presentes en el compuesto). Hay todo un intervalo de valores para x en que los compuestos resultantes muestran un comportamiento semi-metálico, mientras que en otro intervalo la resistividad es característica de un aislante [8, 9]. Pero no solamente la conductividad se ve afectada por la composición, también se modifica el comportamiento magnetorresistivo.

Hasta ahora, los dispositivos electrónicos convencionales mueven en su interior cargas eléctricas independientemente de la orientación del espín de los portadores. Sin embargo, la característica relevante de los materiales que presentan magnetorresistencia (los portadores de carga que se movilizan en ellos tienen un alto grado de polarización de espín) ha generado un nuevo campo en la tecnología del almacenamiento, procesamiento y transmisión de la información: la magnetoelectrónica o espintrónica. De ahí la importancia de entender el fenómeno, en cuanto a los parámetros que lo afectan y los materiales en que se presenta; no únicamente por la física misma, sino por el interés tecnológico.

La física asociada con los sistemas en que puede observarse un comportamiento magnetorresistivo, se extiende sobre muchas escalas de longitud e involucra interacciones que compiten entre si. Más aún, los métodos teóricos que se utilizan para estudiar los sistemas complejos dependen, cada vez más, del cómputo de gran escala. Sin embargo, los modelos analíticos simples frecuentemente son útiles para adentrarse en los resultados numéricos; además, hay que tener presente que en cada nivel de complejidad aparecen nuevas propiedades, y que un sistema no solamente es la suma de sus partes, sino que puede ser muy diferente de las mismas [10].

Pensando en que los materiales complejos pueden entenderse si existe una colaboración estrecha entre la teoría y los experimentos, con los modelos simples jugando un papel fundamental, en esta tesis se realiza un estudio de las propiedades tanto electrónicas como magnéticas de algunos sistemas que presentan magnetorresistencia colosal; se consideran los casos ordenado y desordenado, ya que las propiedades físicas estudiadas son susceptibles a los cambios que sufre el orden estructural. La tesis se ha organizado de la siguiente forma: En el primer capítulo se revisan los conceptos teóricos básicos que utilizaremos en nuestro estudio, se introduce el modelo de amarre fuerte y se revisan los hechos fundamentales de los principales sistemas con magnetorresistencia colosal. En el segundo capítulo se introduce el método de teoría de perturbaciones renormalizadas (RPE por Renormalized Perturbation Expansion), se hace una breve revisión de esta y se discute el ejemplo de la red de Bethe, que servirá de base para nuestro estudio. En el tercer capítulo se realiza un estudio detallado de los sistemas Sr_2FeMoO_6 y $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, así como del caso desordenado para el último sistema, usando el método de RPE y la técnica de las funciones de Green. Así mismo, se dan los resultados analíticos para las funciones de Green y las ecuaciones fundamentales que nos permitirán encontrar tanto la densidad de estados como las propiedades termodinámicas en general. En el cuarto capítulo aparecen los principales resultados obtenidos en este estudio: densidades de estados, temperatura de Curie, magnetización de saturación, valencia de los iones y el diagrama de fases. Finalmente, presentamos las conclusiones obtenidas para los sistemas analizados y las perspectivas que tiene este trabajo para aplicarse en otros sistemas.

Capítulo 2

Modelo electrónico

Las conductividades eléctrica y térmica de los materiales metálicos pueden explicarse, según propuso Drude, asumiendo la existencia de grandes concentraciones de electrones móviles en estas sustancias. Fue así que, basándose en la hipótesis anterior, Drude y Lorentz explicaron satisfactoriamente leyes experimentales como la de Wiedemann-Franz, al suponer que los electrones libres de un metal podían ser tratados como un gas ideal de partículas libres que obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann. Sin embargo, la predicción que hace esta teoría sobre la contribución electrónica al calor específico está en desacuerdo con los resultados experimentales; este desacuerdo fue resuelto por Sommerfeld al emplear la estadística de Fermi-Dirac, dejando de considerar a los electrones como partículas clásicas [11, 12].

Lo anterior fue el inicio del esfuerzo por analizar los efectos del transporte en los metales, aún sin explicar el motivo por el que algunas sustancias son metales y otras no, pues la teoría se sustenta en una idea preconcebida de lo que se considera como metal. Para explicar el motivo de esta diferencia, es necesario examinar el comportamiento de los electrones en los potenciales periódicos que constituyen la red cristalina; las propiedades magnéticas, ópticas y de transporte de los materiales están determinadas por las interacciones entre los electrones, entre los núcleos, y entre estos dos grupos.

2.1 Electrones en redes periódicas

Podemos imaginar que un sólido se construye al permitir la aproximación gradual de unos átomos a otros. De esta manera la naturaleza discreta de los niveles energéticos de los átomos aislados se modificará, dando origen a los estados electrónicos del sólido, a los que normalmente nos referimos como bandas. Estas últimas, además, permitirán que las propiedades de los átomos aislados se reflejen en las correspondientes a los sólidos.

Partiendo del hecho de que los sólidos estarán formados por átomos (*i.e.*, por

núcleos y electrones), el primer intento por describirlos se hace asumiéndolos como cristales. De esta manera se impone una periodicidad tridimensional al conjunto de átomos y el estado estacionario de todas las partículas puede describirse con la ecuación de Schrödinger. Para escribir el hamiltoniano del sistema de partículas habrá que considerar las interacciones entre todas las diferentes parejas: electrones con electrones, núcleos con núcleos y núcleos con electrones. Al considerar la gran diferencia que existe entre las masas de los núcleos y los electrones, se puede ver que el carácter del movimiento de cada una de estas partículas es notoriamente diferente (aproximación adiabática); el movimiento relevante será el de los electrones, a tal grado que, en una aproximación burda, puede considerarse que los núcleos están en reposo [13, 14].

Habiendo eliminado la energía cinética de los núcleos, la energía potencial de interacción entre los mismos se convierte en una constante. Sin embargo, la aproximación hecha no ocasiona que la ecuación de Schrödinger pueda resolverse; normalmente se hace una suposición complementaria: consideramos que todos los electrones de las capas internas del átomo forman, junto con el núcleo, un ión. De esta manera solamente es necesario escribir la ecuación de Schrödinger para los electrones de valencia, pensando que se mueven en un campo producido por los iones inmóviles (aproximación de valencia).

Pero el problema seguirá siendo uno de muchos cuerpos. Así que la opción es considerar un único electrón, representativo de todos los electrones de valencia del sólido, y analizar su comportamiento en un potencial perfectamente periódico. Este último es producto de la distribución periódica de los iones, en la red, mas un potencial promedio producido por todos los demás electrones libres que pertenecen al cristal. Al suponer que los electrones en un sólido se encuentran casi libres, implícitamente asumimos que su energía potencial es pequeña en comparación con la energía total. Para ese modelo, se supone que los átomos del cristal se encuentran tan cerca unos de los otros que las funciones de onda de los electrones, de átomos vecinos, se superponen en gran parte; además, se asume que el cristal se extiende hasta infinito en todas direcciones, por lo que no se consideran los efectos de la superficie del sólido. Es así que entre los átomos cercanos existe una gran interacción, por lo que los estados energéticos del cristal resultante tienen muy poco parecido con los correspondientes a los átomos individuales. Lo anterior permite obtener un conjunto de bandas de energía prohibidas y permitidas; donde el ancho de las primeras es pequeño si se compara con el de las últimas.

2.1.1 Aproximación de enlace fuerte

En la aproximación de enlace fuerte se supone que los átomos de un cristal se encuentran lo suficientemente separados. De esta manera, las funciones de onda de los electrones, asociados con átomos vecinos, se superpondrán en mucho menor grado de lo que lo hacen en el modelo del electrón casi libre. En este nuevo modelo, la

interacción entre átomos cercanos será relativamente débil; las funciones de onda y los niveles energéticos del cristal estarán muy relacionados con las funciones y los niveles de los átomos aislados, lo que provocará que las bandas de energía permitidas sean angostas en comparación con las bandas prohibidas [15].

En este modelo, los electrones se comportan cual si fueran aquellos que ocupan las capas internas del átomo libre; es decir, como los electrones que ocupan los niveles menos energéticos y que, en consecuencia, se encuentran fuertemente localizados en el espacio. Por este motivo, cuando los átomos constituyan un cristal, los electrones prácticamente conservarán las propiedades que tienen cuando los átomos de los que forman parte se encuentren libres. Así pues, asumiendo que las funciones de onda de los átomos libres con que se construirá el cristal son conocidas, puede hacerse una descripción de los electrones del cristal en términos de una combinación lineal de las funciones propias atómicas (LCAO por Linear Combination of Atomic Orbitals).

Si $H_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ es el hamiltoniano para un átomo libre en la posición $\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ de la red, y $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ es la función de onda de un electrón que se encuentra en el nivel energético atómico E_i ; podremos escribir el hamiltoniano para un electrón, en el potencial producido por todos los átomos, como:

$$H = H_A + v = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n). \quad (2.1)$$

En este caso, el electrón de interés se encuentra en \mathbf{r}_n y está localizado fuertemente. La influencia que tengan sobre este electrón los átomos que hay en la vecindad de \mathbf{r}_n , puede describirse con la perturbación $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ al potencial V_A del átomo libre. Así que:

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_{m \neq n} V_A v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m). \quad (2.2)$$

De todo lo anterior se desprende que el trabajo consiste en obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde el hamiltoniano está dado por la Ec. (2.1). Las soluciones buscadas son las *funciones de Wannier*, dadas en términos de las funciones de Bloch como

$$a_m(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)} u_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.4)$$

donde la suma se hace sobre todos los vectores \mathbf{k} en la zona de Brillouin. En la Ec. (2.4), la función $u_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ tiene la misma periodicidad que la red, así que a_m depende únicamente de $\mathbf{r} - \mathbf{r}_n$ o, en otras palabras, las funciones de Wannier se encuentran centradas alrededor del sitio \mathbf{r}_n de la red. Además, estas funciones son ortogonales:

$$\int a_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) a_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}) d\tau = \delta_{nn'} \delta_{mm'}, \quad (2.5)$$

así que ofrecen una base alternativa, pues constituyen un conjunto completo.

Cuando aumenta la distancia interatómica las funciones de Wannier pueden aproximarse mediante funciones atómicas, por lo tanto, asumiendo que una buena aproximación para $\Psi_{\mathbf{k}}$ se puede obtener al hacer combinaciones lineales de las funciones propias atómicas $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$, como

$$\Psi_{\mathbf{k}} \simeq \Phi_{\mathbf{k}} = \sum_n a_n \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (2.6)$$

podrán calcularse las energías $E(\mathbf{k})$ asociadas

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | H | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle} \quad (2.7)$$

cuando en el denominador se inserten las funciones de prueba dadas por la expresión (2.6)

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}} | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) dr. \quad (2.8)$$

Solamente en la vecindad de \mathbf{r}_m tendrá valores significativos $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$, cuando el electrón está suficientemente localizado; por lo que en una primer aproximación únicamente hace falta retener a los términos con $n = m$ en la Ec. (2.8), es decir

$$\langle \Phi_{\mathbf{k}} | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle \simeq \sum_n \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) dr = N, \quad (2.9)$$

siendo N el número de átomos en el cristal.

Por otra parte, debido a que la aproximación se sustenta en la hipótesis de que se conocen las soluciones para la ecuación de Schrödinger correspondiente a los átomos libres con los que se construye el cristal, podemos volver a escribir la expresión (2.7) como

$$E(k) \simeq \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) [E_i + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)] \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) dr, \quad (2.10)$$

donde E_i es el valor propio de la energía del átomo aislado. Pero, debido a que el cristal es periódico y a que la suma se realiza sobre todos los valores de n , cada término de la suma sobre m nos dará el mismo valor. En otras palabras, el valor de la suma sobre m será el de cualquier término de la suma (para mayor claridad, tomaremos $m = 0$) multiplicado por el número N de términos de dicha suma. Por tanto, la ecuación para la energía se puede escribir como sigue:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \phi_i(\mathbf{r}) dr, \quad (2.11)$$

en donde la suma se hace sobre todos los átomos del cristal.

Las funciones ϕ_i decrecen rápidamente con la distancia, así que las integrales en la Ec. (2.11) estarán gobernadas por el grado de superposición de las funciones de onda centradas en átomos que se encuentran separados por distancias \mathbf{r}_n , *i.e.*, las contribuciones de los términos de la suma se reducirán con gran rapidez conforme aumente \mathbf{r}_n . Por lo anterior, en una primer aproximación, solamente se consideran los términos de los vecinos cercanos; adicionalmente, puede suponerse que las funciones de onda tienen simetría esférica (estados s), aunque la extensión a los estados p es directa y puede lograrse sin muchos problemas.

Para $n = 0$ la integral de la Ec. (2.11) se convierte en

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \alpha, \quad (2.12)$$

mientras que para los primeros vecinos

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)d\mathbf{r} = \beta, \quad (2.13)$$

donde \mathbf{r}_n es el vector de posición del primer vecino al átomo que se encuentra en el origen. Así que ahora se puede escribir la Ec. (2.11) como

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + \beta \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}, \quad (2.14)$$

siendo $\epsilon_0 = E_0 + \alpha$, la suma se extiende a todos los átomos más cercanos al origen. En el caso unidimensional, la energía será

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta\cos(ka), \quad (2.15)$$

para una red cuadrada

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta[\cos(k_1a) + \cos(k_2a)], \quad (2.16)$$

mientras que para una red cúbica simple

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2\beta[\cos(k_1a) + \cos(k_2a) + \cos(k_3a)]. \quad (2.17)$$

En cada uno de los casos anteriores aparece una banda simple, que se extiende de $\epsilon_0 - Z\beta$ hasta $\epsilon_0 + Z\beta$, con Z igual al número de vecinos más cercanos. El ancho de la banda, para cada caso, será $2Z\beta$.

En la representación de las funciones de Wannier y empleando la notación de Dirac, podemos escribir al hamiltoniano de la Ec. (2.1) como

$$H = \epsilon_0 \sum_i |i\rangle\langle i| + \beta \sum_{i,j; i\neq j} |i\rangle\langle j|, \quad (2.18)$$

donde β es la probabilidad de que un electrón salte del sitio i al sitio j ; aquí nos limitaremos al caso de primeros vecinos. En la expresión (2.18), $|i\rangle$ es la función de Wannier centrada en el sitio i , mientras que la red estará formada por el conjunto de sitios $\{i\}$. Los resultados obtenidos para los anchos de banda en el modelo de enlace fuerte de las redes lineal, cuadrada y cúbica constituyen casos particulares de un resultado más general, el *Teorema de Perron-Frobenius* [16], que puede probarse de manera simple. Para probarlo, supongamos que $\psi = \sum_i c_i |i\rangle$ es la solución de la ecuación de Schrödinger, de manera que los coeficientes c_i deberán satisfacer la siguiente relación

$$(E - \epsilon_0)c_i = \sum_{i \neq j} \beta c_j. \quad (2.19)$$

Considerando el hecho enunciado en la Ec. (2.19), tendremos que

$$|E - \epsilon_0||c_i| = \left| \sum_{i \neq j} \beta c_j \right| \leq \sum_{i \neq j} |\beta||c_j|; \quad (2.20)$$

pero, debido a que en un cristal perfecto $|c_i| = |c_j|$, ya que todos los sitios son idénticos y si además se supone que solamente las interacciones a primeros vecinos son importantes, nos encontraremos con que

$$|E - \epsilon_0| \leq Z|\beta|. \quad (2.21)$$

En la Ec. (2.21), Z es la coordinación local, *i.e.*, el número de primeros vecinos que tiene un sitio del sistema analizado.

Para resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano de la Ec. (2.18), puede emplearse el formalismo de las funciones de Green (ver Apéndice A); la función de Green correspondiente se define a través de $(z - H)G = 1$ y será:

$$G(z) = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{z - E(k)}, \quad (2.22)$$

siendo $|k\rangle$ y $|l\rangle$ las funciones de Bloch y de Wannier, respectivamente, y $|k\rangle = N^{-\frac{1}{2}} \sum_l e^{ikl} |l\rangle$, $E(k) = \epsilon_0 + \beta \sum_l e^{ikl}$. Los elementos de matriz para $G(z)$ están dados por:

$$\begin{aligned} G(l, m; z) \equiv \langle l | G(z) | m \rangle &= \sum_k \frac{\langle l | k \rangle \langle k | m \rangle}{z - E(k)} \\ &= \frac{\Omega}{2\pi N} \int_{PZB} dk \frac{e^{ik(l-m)}}{z - E(k)}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

En el caso de la cadena lineal, $E(k)$ está dada por la Ec. (2.15), así que la función de Green asociada será:

$$\begin{aligned} G(l, m; z) &= \frac{L}{2\pi N} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \frac{e^{ik(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta \cos(ka)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \frac{e^{i\phi(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta \cos\phi}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

donde $ka = \phi$, la integral depende de $|l - m|$, y se puede transformar mediante el cambio de variable $w = e^{i\phi}$ en una integral de variable compleja sobre un círculo unitario:

$$G(l, m; z) = \frac{-1}{\beta\pi i} \oint dw \frac{w^{|l-m|}}{w^2 - wx + 1} \quad (2.25)$$

con $x = \frac{z - \epsilon_0}{\beta}$. Las dos raíces de $w^2 - wx + 1 = 0$, son:

$$\rho_1 = x - \sqrt{x^2 - 1} \quad (2.26)$$

$$\rho_2 = x + \sqrt{x^2 - 1} \quad (2.27)$$

y se cumple que $\rho_1\rho_2 = 1$. Además $|\rho_1| < 1$ y $|\rho_2| > 1$ a menos que x sea real y satisfaga la relación $-1 \leq x \leq 1$. En este último caso ambas raíces se encuentran sobre el círculo unitario, y la integral 2.25 no está bien definida. Esta condición da el espectro continuo de H , el cual se encuentra en el eje real de E entre $\epsilon_0 - \beta$ y $\epsilon_0 + \beta$. Cuando z no coincide con esta línea singular $z \neq E$, obtenemos para $G(l, m; z)$ (usando residuos) la expresión:

$$G(l, m; z) = \frac{-2}{\beta} \frac{\rho_1^{|l-m|}}{\rho_1 - \rho_2} = \frac{1}{\sqrt{(z - \epsilon_0)^2 - \beta^2}} \rho_1^{|l-m|}. \quad (2.28)$$

Para $z = E$, se tiene que (tomando el límite cercano al polo):

$$G^\pm(l, m; E) = \frac{\pm 1}{\sqrt{\beta^2 - (E - \epsilon_0)^2}} \left(x \mp i\sqrt{1 - x^2} \right)^{|l-m|}, \quad (2.29)$$

donde $\epsilon_0 - \beta \leq E \leq \epsilon_0 + \beta$, $x = (E - \epsilon_0)/\beta$ y $\sqrt{1 - x^2}$ denota la raíz cuadrada positiva.

Podemos encontrar la densidad de estados por sitio como

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}(G^\pm(l, l; E)) = \frac{\theta(2\beta - |E - \epsilon_0|)}{\pi \sqrt{4\beta^2 - (E - \epsilon_0)^2}}, \quad (2.30)$$

siendo $\theta(2\beta - |E - \epsilon_0|)$ la función escalón. La densidad de estados por sitio, para una cadena lineal con $\epsilon_0 = 0$ y $\beta = -1$, tiene singularidades en $E = \epsilon_0 \pm 2\beta$ (Fig. 2.1).

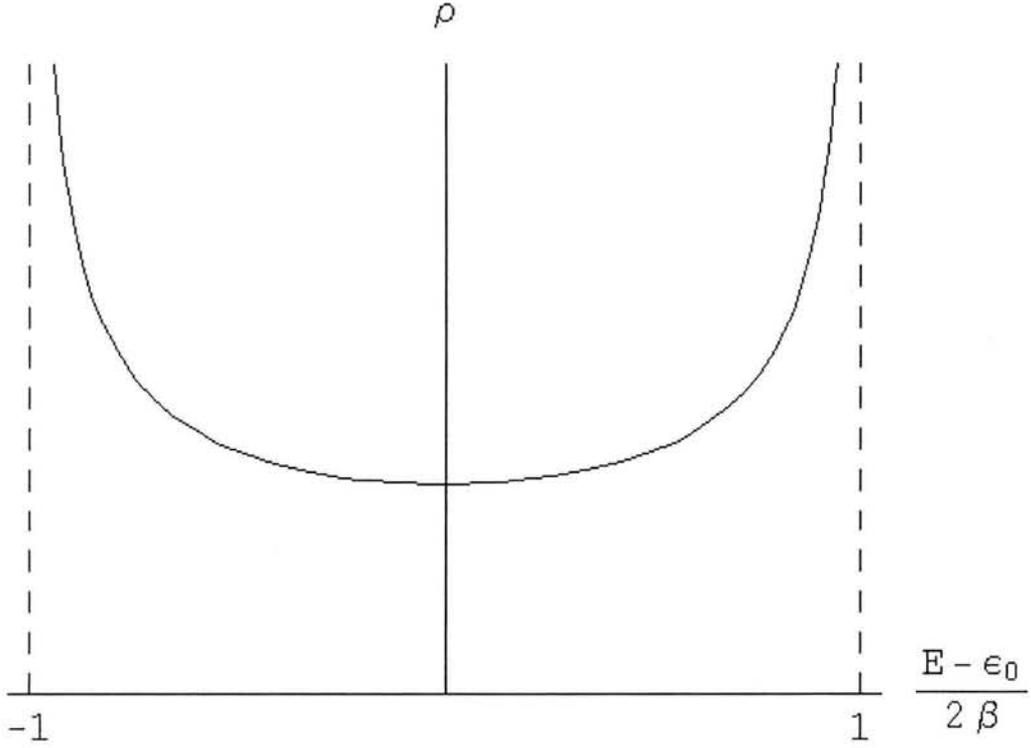


Figura 2.1: Solución de la Ec. (2.30) para $\epsilon_0 = 0$, $\beta = -1$ y con una pequeña parte imaginaria en la energía (10^{-3}). Cabe señalar que la densidad de estados para la cadena lineal tiene singularidades en $E = \epsilon_0 \pm 2\beta$ y que los estados permitidos se encuentran dentro de estos límites.

Para una red cuadrada se obtiene, al sustituir la Ec. (2.16) en la Ec. (2.23), que

$$G(l, m; z) = \frac{a^2}{(2\pi)^2} \int_{PZB} d^2k \frac{e^{ik(l-m)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta[\cos(k_1 a) + \cos(k_2 a)]}, \quad (2.31)$$

donde $k(l - m) = a[k_1(l_1 - m_1) + k_2(l_2 - m_2)]$; $l_1, l_2, m_1,$ y m_2 son enteros, a es la constante de red y, en este caso, la primera zona de Brillouin es aquella que satisface que

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_1 < \frac{\pi}{a} \quad (2.32)$$

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_2 < \frac{\pi}{a}. \quad (2.33)$$

La Ec. (2.31) puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
G(l, m; z) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_1 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_2 \frac{e^{i\phi_1(l_1-m_1)+i\phi_2(l_2-m_2)}}{z - \epsilon_0 - 2\beta[\cos(\phi_1) + \cos(\phi_2)]} \\
&= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} d\phi_1 \int_0^{\pi} d\phi_2 \\
&\quad \frac{[\cos(l_1 - m_1 + l_2 - m_2)\phi_1][\cos(l_1 - m_1 - l_2 + m_2)\phi_2]}{z - \epsilon_0 - 4\beta \cos\phi_1 \cos\phi_2}.
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Para los elementos diagonales de la matriz $G(l, l; z)$ se tiene:

$$\begin{aligned}
G(l, l; z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_1 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_2 \frac{1}{z - \epsilon_0 - B \cos\phi_1 \cos\phi_2} \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_1 \frac{1}{[(z - \epsilon_0)^2 - B^2 \cos^2\phi_1]^{\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{1}{\pi(z - \epsilon_0)} \int_0^{\pi} \frac{d\phi}{(1 - \lambda^2 \cos^2\phi)^{\frac{1}{2}}},
\end{aligned} \tag{2.35}$$

donde

$$\lambda = \frac{B}{(z - \epsilon_0)}; \quad B = 4\beta. \tag{2.36}$$

Escribiendo nuevamente a $G(l, l; z)$ obtenemos:

$$G(l, l; z) = \frac{2}{\pi(z - \epsilon_0)} \mathbf{K}(\lambda), \tag{2.37}$$

aquí \mathbf{K} es una integral elíptica completa de primera clase. Si consideramos el elemento de matriz $G(l, m; z)$ con $l_1 - m_1 = l_2 - m_2 = 1$ que se denota por $G(1; z)$, se obtiene después de integrar sobre ϕ_2 :

$$\begin{aligned}
G(1; z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\phi_1 \frac{\cos(2\phi_1)}{[(z - \epsilon_0)^2 - B^2 \cos^2\phi_1]^{\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{2}{\pi(z - \epsilon_0)} \left[\left(\frac{2}{\lambda^2} - 1 \right) \mathbf{K}(\lambda) - \frac{2}{\lambda^2} \mathbf{E}(\lambda) \right],
\end{aligned} \tag{2.38}$$

donde $\mathbf{E}(\lambda)$ es una integral elíptica completa de segunda clase.

Si z es real, $z = E$, se tiene que para los elementos de matriz diagonal $G(l, l; E)$:

$$G(l, l; E) = \frac{2}{\pi(E - \epsilon_0)} \mathbf{K}\left(\frac{B}{E - \epsilon_0}\right), \quad |E - \epsilon_0| > 4\beta = B \tag{2.39}$$

$$\operatorname{Re}\{G^{\pm}(l, l; E)\} = -\frac{2}{\pi B} \mathbf{K}\left(\frac{E - \epsilon_0}{B}\right), \quad -4\beta < E - \epsilon_0 < 0 \tag{2.40}$$

$$\operatorname{Re} \{G^\pm(l, l; E)\} = \frac{2}{\pi\beta} \mathbf{K} \left(\frac{E - \varepsilon_0}{\beta} \right), \quad 0 < E - \varepsilon_0 < 4\beta \quad (2.41)$$

$$\operatorname{Im} \{G^\pm(l, l; E)\} = \mp \frac{2}{\pi B} \mathbf{K} \left(\sqrt{1 - (E - \varepsilon_0)^2 / B^2} \right), \quad |E - \varepsilon_0| < 4\beta. \quad (2.42)$$

De esta forma encontramos que la densidad de estados por sitio para el caso bidimensional será

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \operatorname{Im}(G^\pm(l, l; E)) = \frac{2}{2\pi^2\beta} \theta(2\beta - |E - \varepsilon_0|) \mathbf{K} \left(\sqrt{1 - \frac{(E - \varepsilon_0)^2}{4\beta^2}} \right), \quad (2.43)$$

donde \mathbf{K} es la integral elíptica completa de primera clase. En la Fig. 2.2 se muestra la densidad de estados por sitio para una red cuadrada.

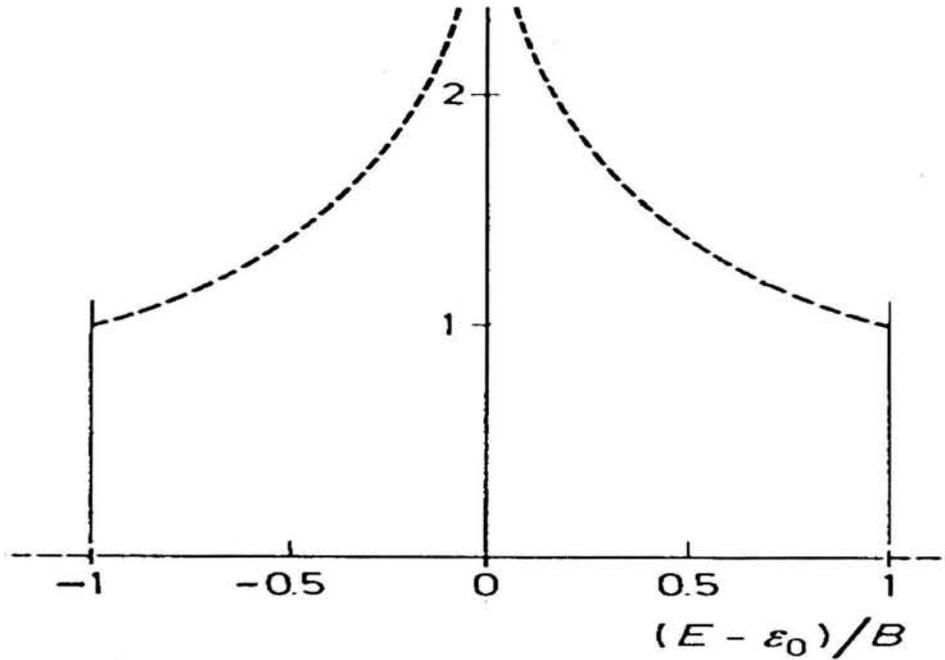


Figura 2.2: Elemento diagonal de matriz $G^\pm(l, l; E)$ vs. E para una red cuadrada 2-D. $B = 4\beta$ y es la mitad del ancho de banda.

La primera zona de Brillouin para una red cúbica simple es el cubo:

$$-\pi/a \leq k_1, k_2, k_3 \leq \pi/a, \quad (2.44)$$

donde a es la constante de red. Si se sustituye la Ec. (2.17) en la Ec. (2.23) y se introducen las variables $\phi_i = k_i a$ ($i = 1, 2, 3$) se obtiene:

$$G(l, m; z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_1 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_2 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_3 \frac{\cos[(l_1 - m_1)\phi_1 + (l_2 - m_2)\phi_2 + (l_3 - m_3)\phi_3]}{z - \epsilon_0 - 2\beta(\cos\phi_1 + \cos\phi_2 + \cos\phi_3)}. \quad (2.45)$$

En particular, el elemento diagonal de matriz $G(l, l; z)$ es:

$$G(l, l; z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_1 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_2 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi_3 \frac{1}{z - \epsilon_0 - 2\beta(\cos\phi_1 + \cos\phi_2 + \cos\phi_3)}; \quad (2.46)$$

aquí se puede efectuar la integración sobre ϕ_1 y ϕ_2 como en la red cuadrada dando $t\mathbf{K}(t)/2\pi\beta$, donde

$$t = 4\beta / (z - \epsilon_0 - 2\beta \cos\phi_1). \quad (2.47)$$

Por consiguiente,

$$G(l, l; z) = \frac{1}{2\pi^2\beta} \int_0^{\pi} d\phi_1 t\mathbf{K}(t) \quad (2.48)$$

se puede calcular numéricamente [17], los otros elementos se pueden calcular usando la Ec. (2.45) y algunas relaciones de recurrencia [18]. El término $\text{Im}\{G^{\pm}(l, l; E)\}$ para E real se gráfica en la Fig. 2.3. El comportamiento es típico para un sistema en $3 - D$.

2.2 El espín del electrón

En cada uno de los modelos previos se asume que es posible caracterizar las propiedades de todo un cristal cuando se analiza el comportamiento de un electrón. En el caso de los fenómenos magnéticos en los sólidos, los aspectos asociados con un solo electrón y aquellos asociados con varios de ellos se encuentran mezclados de tal manera que no es posible elaborar un modelo básico simple. Esto se hace especialmente evidente en el caso de la descripción del ferromagnetismo y el antiferromagnetismo.

Cada uno de los electrones de los que se ha hablado, sean localizados o itinerantes, tienen asociado un momento angular característico; que producirá un momento magnético orbital:

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\mu_B \mathbf{l}. \quad (2.49)$$

Paralelamente, cada electrón posee un momento magnético debido al espín:

$$\mathbf{m} = -\mu_B g_o \mathbf{s} \quad (2.50)$$

que se agregará al anterior. En ambas expresiones μ_B es el magnetón de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m = 5.7884 \times 10^{-5} eV/T$), mientras que g_o es el factor g electrónico ($g_o = 2.0023$).

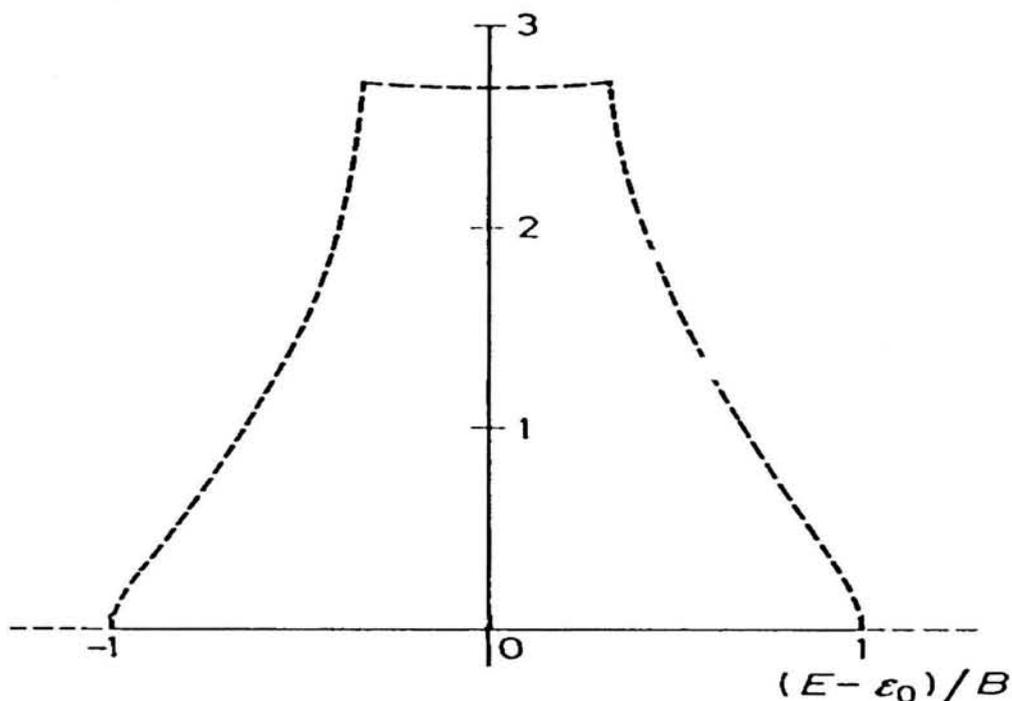


Figura 2.3: Elemento diagonal de matriz $G(l, l; E)$ vs. E para una red cúbica simple. $B = 6\beta$ es la mitad del ancho de banda.

2.2.1 Estado base de los iones magnéticos

Consideremos un ión cuyos electrones se mueven en un potencial atractivo debido al núcleo atómico; además supondremos la existencia de un potencial promedio debido a los demás electrones que constituyen el átomo. Agregando a lo anterior la suposición de que el potencial tiene simetría esférica, tendremos que las funciones propias para los electrones serán expresiones cuya dependencia angular está dada por los armónicos esféricos.

Los valores propios de la energía dependen del número cuántico principal n y del número cuántico del momento angular orbital l . Pero no habrá ninguna dependencia de la energía en el número cuántico magnético m . Sabemos que $l < n$, que n es un entero positivo y que habrá $2(2l+1)$ estados degenerados para cada valor de la energía E_{nl} , si consideramos los dos estados relacionados con el espín. A estos estados se les conoce como la estructura de capas del átomo, y se van llenando de manera sucesiva de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. Así pues, el estado de un electrón se caracterizará por los números cuánticos n, l, m, s ; más aún, cuando todos los estados asociados a una n y l dadas se encuentren ocupados, el momento angular de espín

resultante será cero debido a que habrá tantos electrones con $s = +\frac{1}{2}$ como los que habrá con $s = -\frac{1}{2}$. También se tendrá un momento dipolar orbital igual a cero, en presencia de un campo, debido a que por cada electrón en un estado $+m$ habrá otro en un estado $-m$. Esta configuración de electrones constituye una capa cerrada: $\Sigma_i \mathbf{l}_i = 0$ tanto como $\Sigma_i \mathbf{s}_i = 0$. Los únicos electrones que contribuirán al momento magnético serán aquellos que se encuentren en una capa atómica incompleta, como ocurre en los metales de transición y en las tierras raras.

En el caso de los átomos con capas incompletas, el momento angular orbital total y el espín total

$$\mathbf{L} = \Sigma_i \mathbf{l}_i \quad , \quad \mathbf{S} = \Sigma_i \mathbf{s}_i \quad (2.51)$$

son constantes de movimiento; así que la energía se da en términos de \mathbf{L} y \mathbf{S} . El estado se encontrará $(2L + 1)(2S + 1)$ veces degenerado con respecto a las direcciones de \mathbf{L} y \mathbf{S} , el estado para cada valor de L y S se llama *multiplete*. Existe una regla empírica para seleccionar el multiplete, con la menor energía, de todos los posibles multipletes: las reglas de Hund. De acuerdo con ellas, el estado con el mayor valor de \mathbf{S} será el de menor energía, así que los espines de los electrones se ordenarán de tal manera que la mayor cantidad posible de ellos tendrán direcciones paralelas (sin violar el principio de Pauli). Si acaso hay varios estados que satisfagan la condición anterior, el estado con el mayor valor de L tendrá la menor energía entre ellos; esto puede entenderse si se piensa en que los electrones que giren en la misma dirección pueden evitarse unos a otros de tal manera que el costo de la interacción Coulombiana sea el menor.

Finalmente, los estados del átomo o ión están caracterizados por un número cuántico J que corre, en pasos enteros, desde $L - S$ hasta $L + S$. El estado base estará dado por $J = L - S$, para capas que se encuentren menos que medio llenas, y por $J = L + S$ para capas que se encuentren más que medio llenas [19].

2.3 Manganitas

Los primeros reportes del estudio sistemático de muestras policristalinas de diferentes manganitas los hicieron G. Jonker y J. van Santen [20], durante la década de los cincuenta del siglo veinte. El resultado principal de esos estudios fue haber observado la transición al estado ferromagnético, obteniendo así la temperatura de Curie a partir de medidas de magnetización. Posteriormente, también reportaron la conductividad de las manganitas, señalando la existencia de una anomalía en las temperaturas de Curie. Aunque pocos años después de estos trabajos se reportaron datos de la magnetorresistencia de las manganitas, fue hasta la última década del siglo pasado que realmente se descubrió la verdadera dimensión y complejidad de la ahora llamada magnetorresistencia colosal [21]. Durante estos años, parte del análisis se centró en la relevancia del doble intercambio y los efectos polarónicos para describir y modelar la física de las manganitas [22, 23, 24, 25, 26]. El redescubrimiento de estos

materiales condujo a los físicos a confrontar el marco teórico empleado hasta ese momento para explicar cualitativamente su comportamiento, ya que no se ajustaba al análisis cuantitativo.

El nombre genérico de manganitas lo reciben todos los compuestos de manganeso del tipo $AMnO_3$ (con $A = La, Ca, Ba, Sr, Pb, Nd, Pr$) independientemente de que en ellos el manganeso sea trivalente o tetravalente. Dependiendo del tipo de átomos que ocupen los sitios A en ellas, las manganitas pueden presentar propiedades eléctricas y magnéticas diversas; sin embargo, todas ellas cristalizan con la estructura cúbica de la perovskita $CaTiO_3$. Además, los sitios A de la estructura no necesariamente son ocupados por un solo tipo de átomos y esto, generalmente, viene asociado con las transiciones de fase que presentan las manganitas. Estas transiciones son sensibles a muchos parámetros externos pero, en particular, cuando los sitios A son ocupados parcialmente por dos átomos con diferentes valencias, ocasionan que se modifique el comportamiento mostrado conforme se varía la temperatura, la presión o el campo magnético.

Algunas manganitas, llamadas manganitas laminadas, cristalizan con una simetría cercana a las dos dimensiones y tienen propiedades físicas que se encuentran relacionadas con la presencia de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} ; en ellas, las correlaciones magnéticas y la conductividad eléctrica tiene lugar en los planos de MnO_2 , que se encuentran aislados por dos planos de AO . Las manganitas, en conjunto, forman parte del grupo de sistemas altamente correlacionados en los que la carga, el espín y los grados de libertad de la red se encuentran fuertemente interrelacionados, pero brindan la posibilidad de mejorar la descripción que hacemos de esos sistemas [3, 27].

La esencia de los materiales que presentan magnetorresistencia colosal es la sensibilidad extrema que tienen sus propiedades de transporte, en particular la resistividad, a los campos magnéticos aplicados. Además, se sabe que dichos materiales se caracterizan por tener una resistividad que crece exponencialmente conforme la temperatura disminuye, acercándose a T_c . Para modelar este comportamiento se ha considerado, además del mecanismo de doble intercambio, la dependencia de la T_c con el ancho de banda y, también, el acoplamiento ocasionado por el efecto Jahn-Teller.

2.4 Estructuras electrónica y magnética

La estructura de perovskita es un tipo común a una gran variedad de compuestos. En su forma idealizada pertenece al grupo espacial $Pm3m$ [28] y tiene la fórmula general ABX_3 ; donde A y B son cationes metálicos que tienen coordinación doce y octaédrica respectivamente —tales que el radio iónico de A es mayor que el correspondiente a B — y X representa a un anión no metálico (Fig. 2.4). Un arreglo de átomos tan simétrico como el descrito impone severas restricciones al tamaño de los iones que pueden estar presentes en la estructura pero, aunque esto hace parecer que el tamaño de los iones es un factor más importante que la valencia de los átomos para

determinar el arreglo atómico del material, ninguno de estos factores es determinante por si solo.

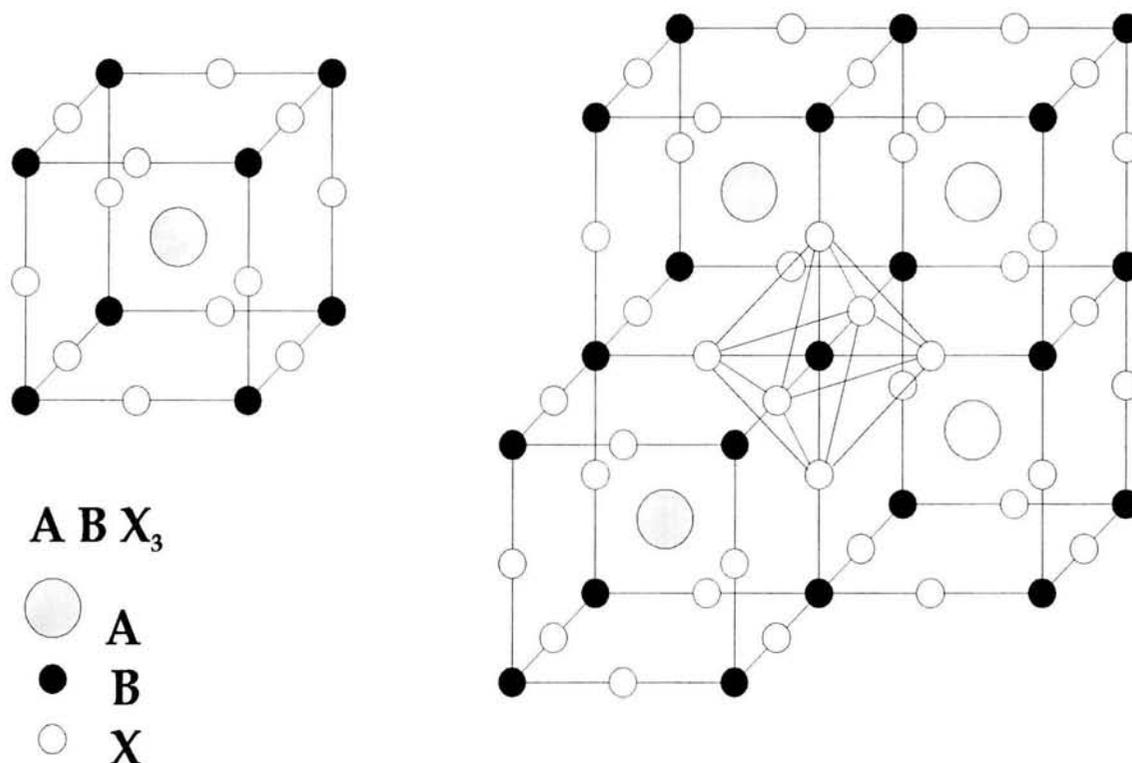


Figura 2.4: Unidad estructural básica de las perovskitas ABX_3 . A la izquierda se presenta con un átomo metálico A en el centro y ocho átomos metálicos B , de menor radio, ocupando los vértices; doce átomos no metálicos X ocupan los puntos medios de las aristas. A la derecha puede verse uno de los octaedros que forman los átomos no metálicos X alrededor de los átomos metálicos B .

Si el catión central A es demasiado pequeño, en relación a los cationes B que hay en los vértices de los cubos con que se forma la estructura, las perovskitas presentan cierta distorsión debido a que los octaedros —que en una perovskita ideal tienen sus ejes alineados— se inclinan y giran, dándole la posibilidad al catión B de permanecer o no en el centro de sus octaedros. Si los cationes B no permanecen en el centro, entonces puede producirse polaridad eléctrica en el cristal, cargándose dos de sus extremos opuestos; además, la dirección del descentrado puede modificarse como respuesta a la presencia de un campo eléctrico. Los ferroeléctricos son un ejemplo de materiales a los que les ocurren ambas cosas.

Los sitios A y B pueden ser ocupados por dos o más tipos de cationes, mientras que los centros de los octaedros pueden estar ocupados, no sólo por dos elementos diferentes, sino también por diferentes iones del mismo elemento. Así, sin importar

la magnitud de la distorsión ni la composición variable, se pueden tener perovskitas perfectamente estequiométricas (*i.e.*, tendrán un total de dos cationes por cada tres aniones). Pero hay otras perovskitas, o estructuras relacionadas con éstas, que no son estequiométricas; al poseer sitios vacíos donde normalmente estarían los átomos, se apartan de la fórmula ideal ABX_3 .

Las manganitas perovskitas $T_{1-x}D_xMnO_3$, en las que T representa a un catión lantánido trivalente y D a un catión divalente, son una de las múltiples posibilidades de los compuestos laminares que constituyen la serie Ruddlesden-Popper: $(T_{1-x}D_x)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$. Aquí, el índice n señala el número de capas que comparten los vértices de los octaedros MnO_6 , y los extremos de la serie se obtienen cuando $n = 1$ o $n = \infty$, que corresponden a la estructura monocapa K_2NiF_4 y a la estructura de la perovskita cúbica, respectivamente.

En la familia de las dobles perovskitas $A_2MM'O_6$ (Fig. 2.5) aparece una tierra alcalina (A) y dos diferentes metales de transición (M , M'); además, miembros diferentes de la familia presentan diversas propiedades electrónicas y magnéticas. Consideremos la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 , que es el compuesto base en este trabajo. Dos de los cuatro elementos químicos que la componen tienen valencias bien definidas (Sr y O), mientras que los otros tienen la posibilidad de enlazarse presentando diferentes valencias. Cada uno de los átomos de O y Sr que aparecen ahí tienen valencias -2 y $+2$, respectivamente; pero, al igual que en cualquier otro compuesto, debemos tener equilibradas las cargas eléctricas y esto determinará la valencia correspondiente a los átomos de Fe y de Mo . Así, el Fe tendrá una valencia $+3$ y el Mo participará con una valencia $+5$.

En adelante solamente se considerarán perovskitas dobles, completamente ordenadas, de Sr_2FeMoO_6 . En ellas, los átomos de Fe y Mo ocupan dos sub-redes que penetran una en la otra; de tal manera que los átomos de O son los puentes que separan a los iones de Fe y Mo para formar octaedros FeO_6 y MoO_6 que se alternan. La estructura electrónica del compuesto ferromagnético ordenado Sr_2FeMoO_6 ha sido estudiada empleando espectroscopía óptica [29] y espectroscopía de fotoemisión [30, 31], obteniendo información que concuerda adecuadamente con los cálculos de estructura de bandas que se han hecho [5, 30, 31] empleando métodos diferentes. Las bandas correspondientes a los electrones mayoritarios, que tienen espín hacia arriba, muestran una brecha ($\sim 0.5 - 0.8$ eV) en el nivel de Fermi que se origina porque la semibanda del Fe se encuentra llena; mientras que las bandas correspondientes a los electrones con espín hacia abajo cruzan el nivel de Fermi, dando origen al carácter semi-metálico del compuesto en el estado base.

Si bien se creía que la física esencial del compuesto Sr_2FeMoO_6 era muy similar a la de las manganitas, existe evidencia experimental sobre el orden ferrimagnético, tanto como de la estructura de las bandas, que permite establecer un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Fe y Mo ; esto contrasta con el acoplamiento ferromagnético que se da en las manganitas. El valor de la temperatura de transición magnética en el Sr_2FeMoO_6 apunta a la existencia de una fuerza de acoplamiento de

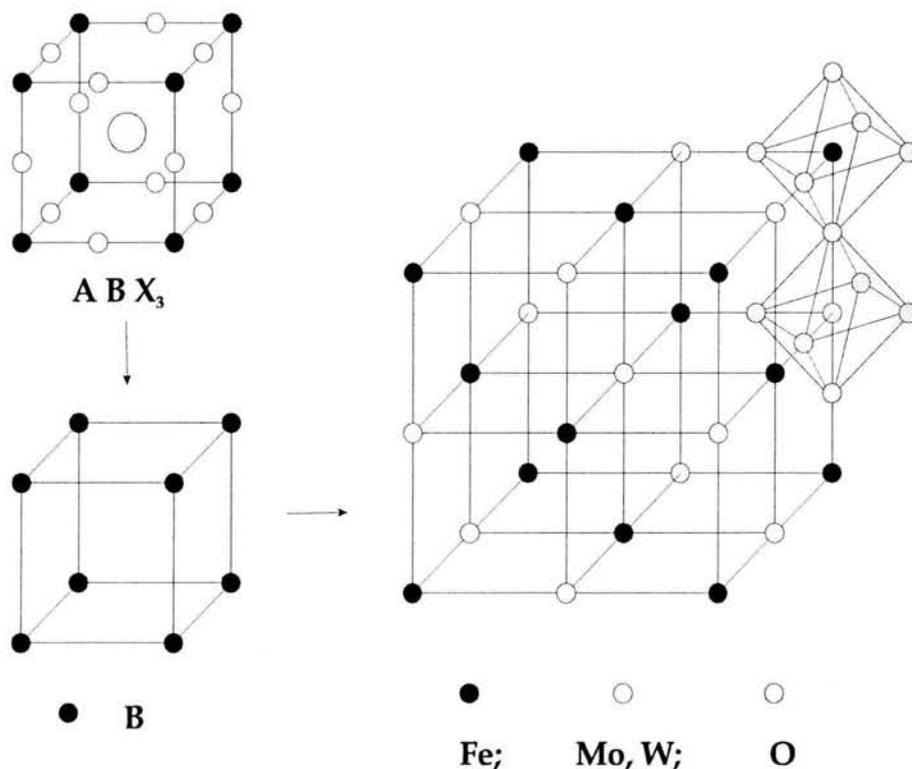


Figura 2.5: Estructura esquemática de la doble perovskita ordenada $A_2B'B''O_6$. Los átomos de los metales de transición B' (Fe) y B'' (W , Mo) ocupan alternadamente los sitios B de la perovskita, formando octaédros enlazados de $B'O_6$ y $B''O_6$, como se muestra a al derecha. Los átomos de los sitios A y X se omiten en la figura para simplificarla.

intercambio interatómico (J) grande, entre los átomos de Fe y Mo . A pesar de la naturaleza no magnética del Mo , los valores de J son comparables a los correspondientes, en las manganitas, a las parejas $Mn - Mn$ (Fig. 2.6).

Cerca del nivel de Fermi, la zona ocupada de las bandas en el canal mayoritario, proviene de las bandas llenas t_{2g} y e_g debidas a los niveles d del Fe , aunque se encuentran ligeramente hibridizados con los niveles d del Mo (Fig. 2.7). Hay que recordar que los metales de transición tienen una capa d activa con cinco niveles degenerados, y que esta degeneración se origina por la invariancia rotacional en el subespacio de momento angular $l = 2$. Pero, aunque en el vacío cualquier dirección o eje es idéntica, la situación cambia drásticamente cuando el ión forma parte de una estructura cristalina; en la última situación, las direcciones de los ejes cristalinos serán especiales, comparadas con cualesquiera otras direcciones. Aunque la invariancia rotacional total se pierda, se mantendrá un subgrupo; se obtendrá como resultado un desdoblamiento de los cinco niveles $l = 2$, que se conoce como el desdoblamiento del

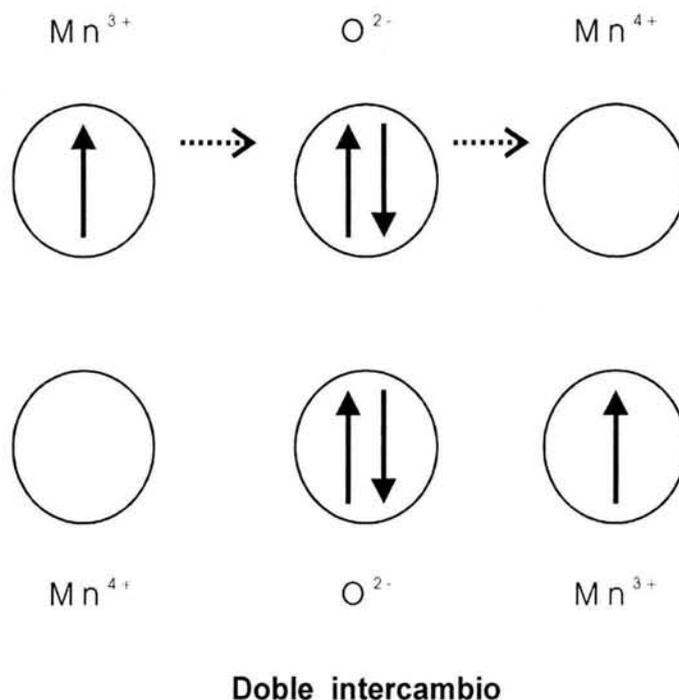


Figura 2.6: En la configuración $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, la transferencia simultánea de un electrón desde el Mn^{3+} al O^{2-} y del O^{2-} al Mn^{4+} ocasiona una gran conductividad eléctrica y la orientación paralela de los momentos magnéticos de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Esta interacción se conoce como el esquema de doble intercambio.

campo cristalino (Fig. 2.8).

El efecto del campo cristalino sobre la capa semi-llena de los metales que se encuentran en el grupo del hierro es mucho mayor que el ejercido sobre la capa $4f$ de los metales en las tierras raras. El motivo principal de este hecho es que las capas $3d$ son más externas en los iones, así que interaccionan directamente con los electrones de los iones vecinos. Además, en los elementos del grupo del hierro, el efecto del campo cristalino es mayor que el acoplamiento LS .

A pesar de que todas las bandas del Sr_2FeMoO_6 presentan una mezcla importante con los estados p del O , los estados relevantes cercanos a la energía de Fermi se derivan de los orbitales d del Fe y el Mo . Esto nos permite utilizar un hamiltoniano simple, de amarre fuerte, en el que únicamente consideremos los sitios de Fe y los de Mo . La configuración nominal de estos últimos son $3d^5$ para el Fe y $4d^1$ para el Mo ; aunque estos estados se encuentran hibridizados con el oxígeno que los separa, este puede ser eliminado para producir probabilidades de salto efectivas entre $Mo - Mo$, $Mo - Fe$ y $Fe - Fe$, además de energías de sitio en aquellos en que se encuentran el Fe y el Mo .

Debido al fuerte acoplamiento de Hund, en los sitios donde hay átomos de Fe se

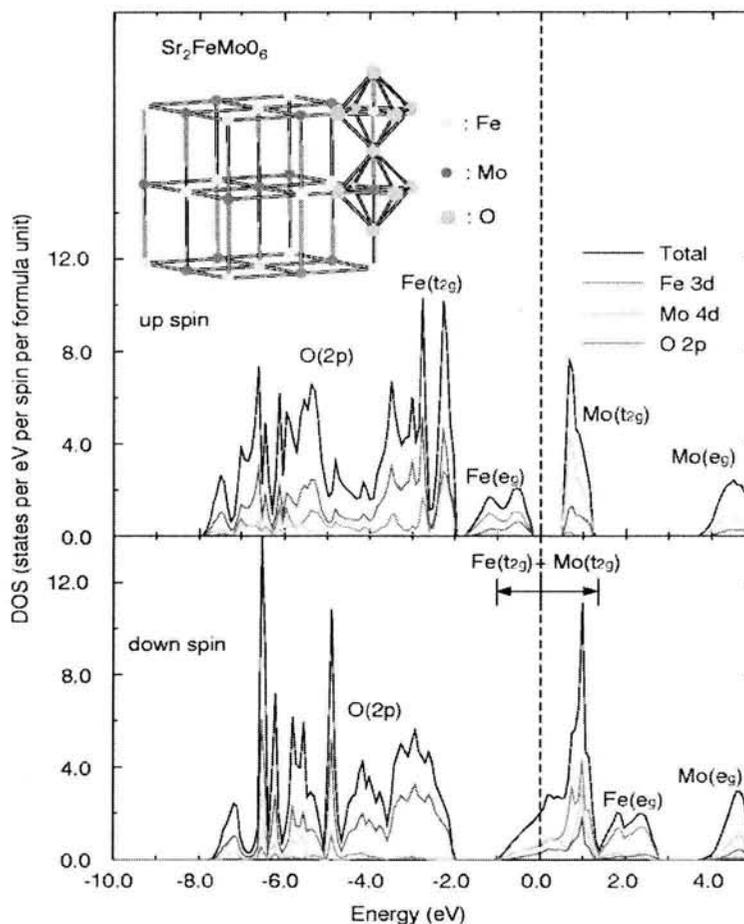


Figura 2.7: Estructura y densidades de estados para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 , que presenta magnetorresistencia a temperatura ambiente. Tomada de [5].

tendrán espines paralelos que ocuparán los orbitales t_{2g} y e_g , produciendo la mayor configuración de espín $S = 5/2$, para la configuración $3d^5$. Para reducir la complejidad matemática podemos representar al espín localizado como un espín $1/2$, tal que puede ser paralelo o antiparalelo a las direcciones de cuantización. Esto restringirá la aproximación que se hace a dos estructuras magnéticas simples: ferro, antiferro. Adicionalmente a los espines localizados de los átomos de Fe habrá electrones itinerantes, aportados por los átomos de Mo , que podrán moverse entre los iones de Fe y Mo en los orbitales t_{2g} separados por la interacción de intercambio (Fig. 2.9). Esto producirá una configuración $3d^6$ (Fe^{2+}) en los sitios donde se ha ubicado a los átomos de Fe . Los orbitales e_g , separados por el campo cristalino, no estarán ocupados y no podrán incluirse.

Se tendrá, como resultado inevitable de la descripción anterior, que los electrones se acoplarán antiferromagnéticamente a los espines localizados de los átomos de Fe .

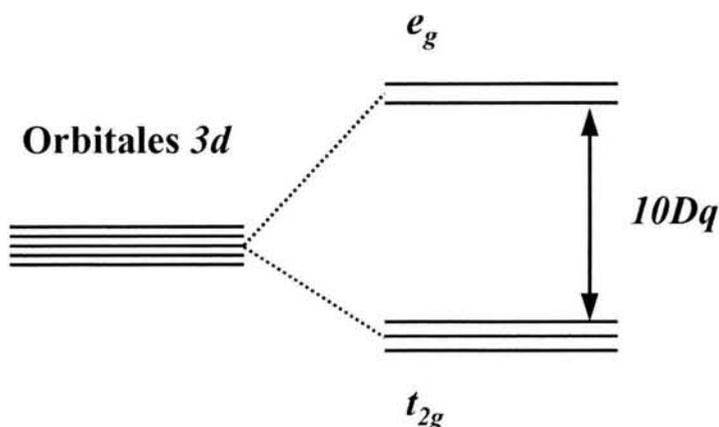


Figura 2.8: Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles d de un ión metálico de transición, debido a un ambiente cúbico en la red.

Por otra parte, dado que el Mo no es un metal fuertemente correlacionado, además de que normalmente no es magnético, el intercambio intra-atómico de los niveles d será pequeño si se le compara con los metales de transición $3d$.

Considerando que en cada uno de los sitio B de las sub-redes de Fe^{3+} ($3d^5$) y Mo^{5+} ($4d^1$) se tiene un orden ferromagnético, mientras que las dos sub-redes se acoplan antiferromagnéticamente una a la otra, se obtendrá como consecuencia un estado ferrimagnético semi-metálico para el compuesto Sr_2FeMoO_6 [33, 34]. En contraste con este compuesto, el Sr_2FeWO_6 es aislante y contiene iones W^{6+} ($5d^0$) y Fe^{2+} ($3d^6$); con esta configuración del W , se ha propuesto que los iones de Fe se acoplan antiferromagnéticamente [35] a través de una interacción de superintercambio del tipo $Fe - O - W - O - Fe$. Con estas características para los extremos de la serie $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, se debe observar una transición metal-aislante como función de x . Sin embargo, existe una incompatibilidad entre la estructura descrita para el compuesto Sr_2FeMoO_6 y datos de difracción de neutrones reportados [36].

2.5 Magnetorresistencia colosal

Entre la magnetorresistencia gigante y la magnetorresistencia colosal existe una diferencia fundamental: la primera se genera al conjuntar materiales que producen un gran efecto magnetorresistivo si constituyen estructuras laminares que los combinan, aunque por si solos no sean notables; la última, en cambio, se relaciona con la acción conjunta de efectos intrínsecos de los materiales y campos magnéticos externos que son típicamente grandes, si se comparan con aquellos que involucran las aplicaciones comerciales del fenómeno físico. Por otra parte, la GMR ocurre a temperatura am-

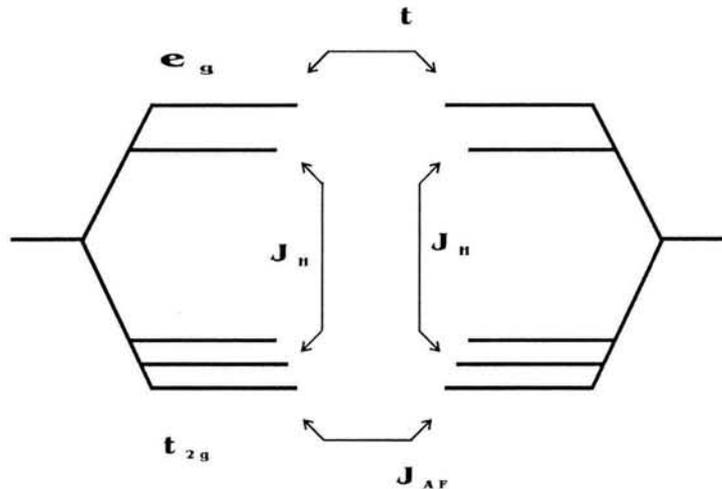


Figura 2.9: Representación esquemática de la propuesta de Zener para explicar el ferromagnetismo. Se considera que existen electrones localizados y móviles. Los acoplamientos relevantes son: el acoplamiento de Hund (J_H), la probabilidad de salto (t) y el intercambio antiferromagnético directo (J_{AF}).

biente, mientras que la CMR ocurre principalmente a bajas temperaturas y cuando se aplican campos magnéticos demasiado grandes. Esto hace ver que la comercialización potencial de dispositivos, en los que se haga uso de la CMR, requiere que (i) se incremente la temperatura de Curie más allá de la temperatura ambiente y (ii) se obtenga CMR a temperaturas cercanas a la ambiente con campos cuya magnitud sea del orden de un centésimo de Tesla [3, 4, 37, 38].

Los dispositivos que presentan un gran efecto magnetorresistivo, cayendo en el grupo de los materiales que presentan GMR, normalmente son compuestos metálicos multicapas, cuyas capas individuales exhiben una magnetorresistencia mucho menor a la presentada por el compuesto. Generalmente se construyen alternando capas delgadas de materiales ferromagnéticos, como *Fe* o *Co*, con capas no magnéticas, como *Cu* o *Cr*; y la distancia entre las primeras es tal que las capas consecutivas pueden acoplarse ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente, permitiendo la creación de estructuras magnéticas complejas. Las estructuras así obtenidas han permitido que se explote la orientación del espín de los portadores en algunos dispositivos electrónicos, abriendo un nuevo campo de investigación y aplicaciones: la magnetoelectrónica o espintrónica. Esta nueva rama de la electrónica tiene como propósito utilizar al grado de libertad de espín de los electrones, tanto como utilizar su carga, para almacenar, procesar y transmitir información.

En un modelo simple para un metal normal no magnético, la densidad de estados sería tal que existirían cantidades iguales de electrones disponibles con espín hacia arriba, o espín hacia abajo, en el nivel de Fermi. Pero cuando se considera un metal ferromagnético la situación cambia; en este caso las densidades de estados para los espines hacia arriba y para los espines hacia abajo estarán desplazadas, una respecto a la otra, debido al llamado desdoblamiento de intercambio, que reducirá la energía del sistema. Esto ocurre también en las grandes bandas intermedias de las manganitas, lográndose que la corriente que circula en ellas lo haga con el espín polarizado.

De todas las consideraciones anteriores puede verse que la idea principal que hay detrás del efecto de la GMR, en las manganitas, es la posibilidad de controlar la resistencia de los materiales a través del acoplamiento magnético de las capas que constituyen el material. Cuando los electrones se mueven en un circuito, viajando entre dos regiones metálicas ferromagnéticas que se encuentran separadas por un metal normal sin magnetización neta, la corriente se maximizará si los dos momentos magnéticos macroscópicos de las regiones ferromagnéticas son paralelos; de otra manera, si los momentos mencionados se encuentran alineados antiferromagnéticamente, la resistencia eléctrica será muy grande. Cada capa actuará como un filtro para los espines ya que, cuando estos se muevan desde el primer componente magnético hacia la región no magnética, no podrán continuar moviéndose a través del dominio alineado antiferromagnéticamente debido a la inexistencia de estados disponibles en el nivel de Fermi. La posibilidad de modificar la orientación relativa de los momentos magnéticos macroscópicos, de las regiones magnéticas, es lo que origina el cambio considerable de la resistencia; esto se hace aplicando un campo magnético adecuado que induce el efecto magnetorresistivo. Estas válvulas de espín (o válvulas magnéticas) se construyen en la práctica empleando tipos diferentes de materiales magnéticos. Una de estas regiones debe ser un material duro, magnéticamente hablando, mientras que el segundo será un material suave; de esta manera el primero no será afectado por el campo aplicado, mientras que el segundo será al que se le modifique la orientación.

El efecto de la GMR es mayor a campos pequeños, en un intervalo del orden de 0 a 10 kOe (*i.e.*, 1T); aunque esto puede variar dependiendo del material. La corriente es medida en el plano de las capas que componen al material, mientras que el campo es aplicado en una dirección perpendicular a la corriente pero en el plano de las mismas capas. El efecto magnetorresistivo puede ser del orden del 70%, a temperatura ambiente y se incrementa al reducir la temperatura [39].

La razón magnetorresistiva (MR) se define como $\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_H$, donde R_0 y R_H representan, respectivamente, a la resistencia eléctrica del material cuando no hay campo magnético aplicado y cuando existe un campo H . Para MR se han reportado valores 15 veces mayores a 200K y hasta 1000 veces mayores a 77K, para algunas manganitas. Inclusive se ha logrado obtener una MR 10000 mayor, para una capa delgada de manganita a 60K, en presencia de un campo magnético de 8T. A pesar del reducido valor de las temperaturas a las que se obtuvieron estos valores de MR , las manganitas se convirtieron en una alternativa potencial a los

sistemas con GMR. Esto estimuló la búsqueda de compuestos que compartieran la característica notable de estos materiales: el alto grado de polarización de espín de los portadores de carga, ocasionado por su naturaleza semi-metálica, pero no la baja temperatura de operación de estas estructuras. Así, hacia finales de 1998 se reporta [5] un material que exhibe magnetorresistencia intrínseca, de tipo tunelaje [40] a temperatura ambiente. El compuesto reportado era una doble perovskita ordenada: Sr_2FeMoO_6 , ya conocida como un ferromagneto conductor, con una temperatura de transición magnética relativamente alta. La principal diferencia entre esta doble perovskita y las manganitas es que en las últimas los portadores de carga y los espines locales se originan en los electrones $3d$ del Mn , mientras que en la primera los espines locales los aporta el Fe^{3+} [41] y la banda de conducción se encuentra parcialmente ocupada por los electrones $4d$ del Mo^{5+} (Fig. 2.7).

Para el Sr_2FeMoO_6 , en un campo de $7T$, reportan una MR isotérmica de 42% y 10% para $4.2K$ y $300K$, respectivamente. Rápidamente fueron explorados compuestos semejantes, como el Sr_2FeReO_6 (Fig. 2.10), que exhibe una magnetorresistencia similar a la que caracteriza al Sr_2FeMoO_6 , a pesar de haber una diferencia en el número de electrones de conducción $4d/5d$. Para este último compuesto, *Kobayashi et al.* [32] reportan valores para MR de 21% y 7%, para un campo aplicado de $7T$ y temperaturas de $4.2K$ y $300K$, respectivamente.

Así, la búsqueda se orientó hacia aquellos materiales que presentan una gran magnetorresistencia a temperatura ambiente, especialmente óxidos de metales de transición $3d$ que tienen asociada una transición de fase del estado paramagnético al ferromagnético. Adicionalmente, este comportamiento se ha visto como resultado de una transición única de tipo metal-aislante.

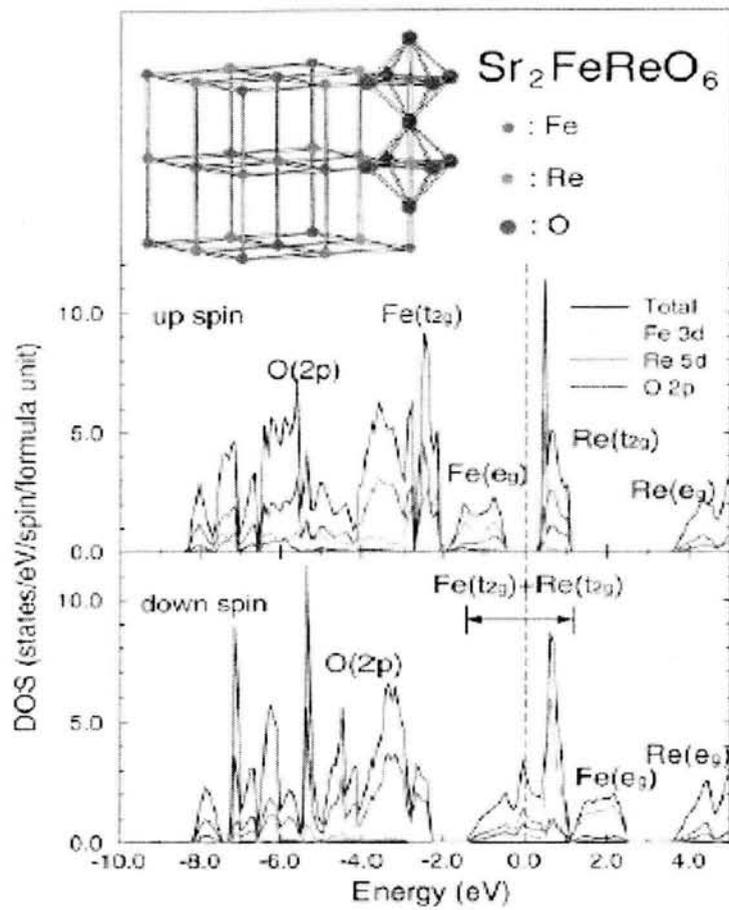


Figura 2.10: Estructura y densidades de estados para la doble perovskita Sr_2FeReO_6 . Tomada de [32].

Capítulo 3

Expansión de perturbaciones renormalizadas

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) es una cantidad importante en diversas ramas de la física, pues muchas cantidades relevantes dependen de ella. Las propiedades termodinámicas de un sistema de partículas que no interactúan, por ejemplo, pueden expresarse en términos de la DOS; y esta última se puede obtener si se conoce la función de Green correspondiente al sistema mencionado. La utilidad de la DOS no solamente se restringe a los sistemas de partículas sin interacciones, también se extiende a los sistemas de muchos cuerpos; sin embargo, cuando se trabaja con muchos cuerpos el formalismo de segunda cuantización es de gran ayuda para expresar las funciones de Green.

En este capítulo detallaremos la técnica de expansión de perturbaciones renormalizadas [42, 43, 44], misma que nos permitirá encontrar de forma sencilla la función de Green para algunos sistemas que presentan magnetorresistencia colosal.

3.1 Discusión del método de expansión de perturbaciones renormalizadas

Cuando los operadores se hacen complicados, es muy frecuente que se aproximen empleando alguna técnica como la expansión de perturbaciones. Para un hamiltoniano de la forma

$$H = H_o + H_1, \tag{3.1}$$

donde H_o es un operador no perturbado y H_1 puede considerarse como una perturbación, es posible aplicar el formalismo de funciones de Green. En particular, para el hamiltoniano de amarre fuerte (discutido en la Sec. 2.1.1), donde

$$H_o = \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l|, \quad (3.2)$$

$$H_1 = t \sum_{\langle l,m \rangle} |l\rangle \langle m| \quad (3.3)$$

y la suma de la Ec. (3.3) se hace sobre los primeros vecinos. La función de Green asociada al hamiltoniano (Ec. (3.1)) está dada (Ec. (A.16)) por $G(z) = (z - H)^{-1} = (z - H_o - H_1)^{-1}$. En la última expresión es posible factorizar $(z - H_o)$ para volver a escribir la función de Green como:

$$G(z) = \{(z - H_o)[1 - (z - H_o)^{-1}H_1]\}^{-1}, \quad (3.4)$$

teniendo en cuenta que la función de Green correspondiente al hamiltoniano no perturbado es $G_o(z) = (z - H_o)^{-1}$. Así, la Ec. (3.4) toma la forma $G(z) = [1 - G_o(z)H_1]^{-1}G_o(z)$ y nos permite escribir a la función G como:

$$G = G_o + G_o H_1 G, \quad (3.5)$$

$$G = G_o + G_o H_1 G_o + G_o H_1 G_o H_1 G_o + \dots, \quad (3.6)$$

o bien

$$\begin{aligned} G(l, m) &= G_o(l, m) + \sum_{n_1 n_2} G_o(l, n_1) H_1(n_1, n_2) G_o(n_2, m) \\ &+ \sum_{n_1 \dots n_4} G_o(l, n_1) H_1(n_1, n_2) G_o(n_2, n_3) H_1(n_3, n_4) G_o(n_4, m) + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

De las Ecs. (3.2) y (3.3) puede verse que $G_o(n_1, n_2) = \delta_{n_1 n_2} G_o(n_1)$, donde $G_o(n) = \frac{1}{(z - \epsilon_n)}$, además de que $H_1(n_1, n_2)$ es diferente de cero sólo si n_1 y n_2 son primeros vecinos; con las consideraciones anteriores, la Ec. (3.7) puede simplificarse como:

$$G(l, m) = \delta_{l,m} G_o(l) + G_o(l) t G_o(m) \delta_{l,m+1} + \sum_{n_1} G_o(l) t G_o(n_1) t G_o(m) + \dots \quad (3.8)$$

Podemos ver el significado de cada uno de los términos de la Ec. (3.8) si pensamos en una red. En esta red habrá que considerar todas las posibles trayectorias que conectan a dos sitios, etiquetados con l y m , partiendo del primero y terminando en el segundo, con pasos que conectan un sitio de la red con el sitio vecino más próximo. En este esquema, habrá una correspondencia uno a uno entre los términos de la Ec. (3.8) y el conjunto de todas las trayectorias; únicamente habrá que calcular un producto cumpliendo las siguientes reglas:

1. para cada sitio n de la red (incluyendo a los sitios inicial l y final m) que visite la trayectoria, habrá que incluir un factor $G_o(n)$,

2. para cada paso, desde un sitio hacia otro que sea su vecino cercano, habrá que incluir un factor t .

Pensando en una red cuadrada, podríamos tomar cuatro de sus sitios, quizá colineales: l, n_1, n_2, m . La trayectoria más general, que inicie en el sitio l y termine en el sitio m , puede construirse cuando a la trayectoria directa se le agreguen caminos alternativos que se puedan cruzar a si mismos. La trayectoria directa tendrá que ser tal que no haya sitio que se visite más que una vez, se evitará a si misma; las trayectorias alternativas serán caminos cerrados que inicien y terminen en sitios visitados por la trayectoria que se evita a si misma. En términos de los cuatro sitios mencionados, la trayectoria que se evita a si misma y va de l a m es: $l \rightarrow n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow m$. Tendremos que agregar, para construir la trayectoria más general, la trayectoria alternativa $n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow n_1$ asociada al sitio n_1 ; pero habrá que cuidarse de no contabilizar varias veces a las trayectorias alternativas equivalentes, pues el caso citado es idéntico a la trayectoria $n_2 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2$ asociada al sitio n_2 . Esto significa que deberemos hacer una suma parcial en la que se considere a todas las trayectorias cuya única diferencia sea el sitio n al que se encuentran asociadas. Considerando únicamente la pareja de reglas mencionadas en el párrafo anterior, tendremos:

$$G_o(l)tG_o(n_1)tG_o(n_2)tG_o(n_1)tG_o(n_2)tG_o(m). \quad (3.9)$$

Pero, evitando sumar repetidas veces, la contribución de las trayectorias equivalentes será:

$$tG_o(n_1)...tG_o(m) \sum_l. \quad (3.10)$$

La suma que aparece en la Ec. (3.10) representa la contribución de todas las trayectorias que inician y terminan en el sitio l , que son iguales a la función de Green $G(l, l)$, a las que les podemos eliminar las trayectorias alternativas y representar con $G_o(l)$. La discusión anterior es válida, salvo una pequeña diferencia, para cualquiera de los sitios que hay entre l y m , en particular para n_1 . Las trayectorias alternativas asociadas al sitio n_1 , que visitan al sitio l , deben omitirse, pues ya se habrían considerado como trayectorias alternativas asociadas al sitio l . En términos de las funciones de Green, la consideración anterior se puede hacer explícita si reemplazamos $G_o(n_1)$ con $G_o(n_1, n_1[l])$, y la exclusión indicada con $[l]$ podría obtenerse automáticamente si se asume que $\epsilon_l = \infty$, pues esto implicaría que $G_o(l) = 0$. De manera similar, para el sitio n_2 podríamos eliminar todas las trayectorias alternativas que tiene asociadas si reemplazamos $G_o(n_2)$ con $G_o(n_2, n_2[l, n_1])$; nuevamente ϵ_l , tanto como ϵ_{n_1} , es infinita, y esto evita una contabilidad duplicada. Así pues, la suma parcial descrita nos permite escribir una expresión para $G(l, m)$ como:

$$G(l, m) = \sum G(l, l) tG(n_1, n_1[l])tG(n_2, n_2[l, n_1])t...tG(m, m[l, n_1, n_2, ...]). \quad (3.11)$$

La suma en la Ec. (3.11) se realiza sobre todas las trayectorias que se evitan a si mismas, empezando en el sitio l y terminando en el sitio m (*i.e.*, $l \rightarrow n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow \dots \rightarrow$

m). A partir de la ecuación anterior se pueden encontrar los elementos diagonales de la matriz H :

$$G(l, l) = G_o(l) + \sum G(l, l)tG(n_1, n_1[l])t\dots G_o(l). \quad (3.12)$$

En este caso, la suma también se extiende sobre todas las trayectorias que se evitan a si mismas, solamente que ahora inician y terminan en l ; podemos escribir nuevamente a la Ec. (3.12) como:

$$G(l, l) = G_o(l) + G(l, l)\Delta(l)G_o(l), \quad (3.13)$$

donde

$$\Delta(l) = \sum tG(n_1, n_1[l])t\dots t \quad (3.14)$$

es llamada la auto-energía.

Finalmente podemos resolver la Ec. (3.13) para $G(l, l)$, recordando que $G_o(n) = \frac{1}{(z-\epsilon_n)}$, y tenemos que:

$$G(l, l; z) = \frac{G_o(l)}{1 - G_o(l)\Delta(l; z)} = \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)}. \quad (3.15)$$

Las expansiones para $G(l, m)$, $G(l, l)$ y $\Delta(l)$ que aparecen en el grupo de Ecs. (3.11), (3.12) y (3.14) constituyen la expansión de perturbaciones renormalizadas (RPE) [42], mientras que la Ec. (3.15) justifica el hecho de haber llamada auto-energía a $\Delta(l)$ en la Ec. (3.14).

Lograr que se trabaje con trayectorias que se evitan a si mismas en la red tiene un costo: los factores asociados con los sitios de la red son funciones de Green complicadas, del tipo $G(n, n[l, n_1, \dots])$. Sin embargo, estas funciones pueden ser evaluadas al emplear iterativamente el método RPE, pues todo sistema que involucre un número finito de sitios involucrará un número finito de términos. Así, las iteraciones hechas nos proveerán expresiones cerradas para las funciones de Green del sistema. Cuando el número de sitios del sistema sea infinito, tanto las sumas como los pasos de iteración del proceso serán infinitos; pero no por ese motivo será imposible aplicar el método, solamente habrá que preguntarse por la convergencia de las funciones que se construirán con el método RPE.

3.2 Aplicación del RPE en una red de Bethe

Las redes de Bethe son, simplemente, artefactos matemáticos que se emplean para estudiar las propiedades de los sistemas físicos, especialmente si en ellos existe desorden. El uso extendido que se le ha dado a estas redes se justifica porque preservan la coordinación local Z ; y es el número de vecinos cercanos (o la conectividad $K = Z - 1$), junto con la inexistencia de caminos cerrados en ellas, lo que caracteriza completamente a estas redes.

Cada sitio l , en una red de Bethe de conectividad K ($Z = K + 1$), se encontrará rodeado por Z vecinos cercanos. Si existen dos tipos de sitios diferentes, que tienen asociadas energías ϵ_1 y ϵ_2 , y se encuentran alternados en cualquier trayectoria posible sobre la red, podremos calcular las funciones de Green (usando el método RPE) como:

$$G(l, l; z) = \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)} \quad (3.16)$$

$$G(l + 1, l + 1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - \Delta(l + 1[l])}. \quad (3.17)$$

Las Ecs. (3.16) y (3.17) nos proporcionarán, respectivamente, las funciones de Green para los sitios l y $l + 1$; además, la auto-energía puede escribirse como:

$$\Delta(l + 1[l]) = Kt^2 G(l + 2, l + 2[l + 1]), \quad (3.18)$$

apareciendo solamente K debido a que ahora estará excluido el sitio l . Entonces la Ec. (3.17) se puede volver a escribir como:

$$G(l + 1, l + 1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 G(l + 2, l + 2[l + 1])}. \quad (3.19)$$

Para el sitio $l + 2$ habrá una conectividad similar a la existente para el sitio $l + 1$, así que la expresión para la función de Green correspondiente no cambia radicalmente. Por otra parte, al considerar la periodicidad de la red nos encontramos con que $G(l + 3, l + 3[l + 2]) = G(l + 1, l + 1[l])$, así que las Ecs. (3.16) y (3.17) se transformarán en:

$$G(l + 1, l + 1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 G(l + 2, l + 2[l + 1])} \quad (3.20)$$

$$G(l + 2, l + 2[l + 1]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 G(l + 1, l + 1[l])}. \quad (3.21)$$

La pareja de Ecs. (3.20) y (3.21) constituyen el sistema a resolver, considerando que $G(l + 2, l + 2[l + 1]) = G(l, l[l + 1])$. Haciendo $A = G(l + 1, l + 1[l])$ y $B = G(l + 2, l + 2[l + 1])$, tendremos el sistema de ecuaciones

$$A\{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 B\} = 1 \quad (3.22)$$

$$B\{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 A\} = 1, \quad (3.23a)$$

cuyas soluciones son:

$$B = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+2})} \pm \frac{\sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+2})} \quad (3.24)$$

$$A = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+1})} \pm \frac{\sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+1})}. \quad (3.25)$$

Como sabíamos que al considerar las trayectorias que inician y terminan en l evitándose a si mismas, $\Delta(l) = (K + 1)t^2G(l + 1, l + 1[l])$, entonces

$$\Delta(l) = \frac{(K + 1)}{2K(z - \epsilon_{l+1})} [(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}]. \quad (3.26)$$

Si lo anterior se reemplaza en la Ec. (3.16), podemos obtener una expresión para $G(l, l; z)$:

$$G(l, l; z) = \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)} = \frac{\{2K(z - \epsilon_{l+1})\} / \{(z - \epsilon_l)(2K)(z - \epsilon_{l+1}) - (K + 1)[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}]\}}{1} \quad (3.27)$$

Además, debido a que $l + 2 \equiv l$, sabemos que $\epsilon_l = \epsilon_{l+2}$. Así que finalmente tendremos, con $\epsilon_l = \epsilon_1$ y $\epsilon_{l+1} = \epsilon_2$, que

$$G(l, l; z) = \frac{\{2K(z - \epsilon_2)\} / \{(z - \epsilon_1)(2K)(z - \epsilon_2) - (K + 1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)^2(z - \epsilon_1)^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)}]\}}{1}, \quad (3.28)$$

o bien, para cada sitio:

$$G(1; z) = \frac{2K(z - \epsilon_2)}{D}, \quad (3.29)$$

$$G(2; z) = \frac{2K(z - \epsilon_1)}{D}, \quad (3.30)$$

donde

$$D = (z - \epsilon_1)(2K)(z - \epsilon_2) - (K + 1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)^2(z - \epsilon_1)^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)}]. \quad (3.31)$$

El espectro consistirá de dos sub-bandas, cuyos bordes se determinan cuando se calculan los ceros de la raíz cuadrada que aparece en la Ec. (3.31); la inferior se extenderá desde $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) - \sqrt{\frac{1}{4}(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4Kt^2}$ hasta ϵ_2 , mientras que la superior lo hará desde ϵ_2 hasta $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) + \sqrt{\frac{1}{4}(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4Kt^2}$. La relevancia de estos intervalos

radica en el hecho de que es en ellos donde existirá una DOS diferente de cero, pues es ahí donde las funciones de Green (Ecs. (3.29) y (3.30)) tendrán parte imaginaria. La DOS correspondiente a los sitios con energía ϵ_1 (ϵ_2) es ρ_1 (ρ_2), donde

$$\rho_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G(i, E)\}; \quad i = 1, 2. \quad (3.32)$$

Para el caso periódico simple en que $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_o$, la función de Green será:

$$G(l, l; z) = \frac{2K}{(K-1)(z - \epsilon_o) + (K+1)\sqrt{(z - \epsilon_o)^2 - 4Kt^2}}. \quad (3.33)$$

Una gráfica de la DOS *vs.* la energía, para una red de Bethe con cuatro vecinos cercanos y dos tipos de sitios diferentes ($\epsilon_A = 0.5$ y $\epsilon_B = -0.5$), se presenta en la Fig. 3.1. La gráfica se obtuvo de la función de Green Ec. (3.29) que puede asociarse a una red cuadrada con sitios *A* y *B* alternados.

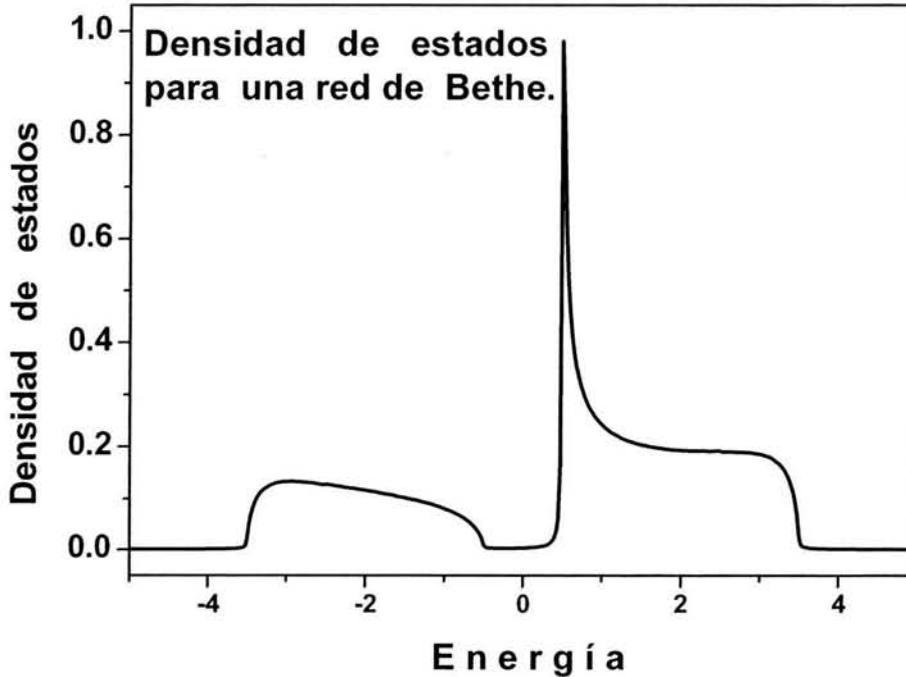


Figura 3.1: Densidad de estados para una red de Bethe donde cada punto tiene cuatro vecinos cercanos. Las auto-energías de sitio son $\epsilon_A = 0.5$ y $\epsilon_B = -0.5$ y la conectividad es $K = 3$.

3.3 Funciones de Green para una red binaria

Existen diversos estudios sobre redes bidimensionales, con diferentes geometrías, en los que se emplean las funciones de Green y un hamiltoniano de enlace fuerte. De estos, podemos considerar el caso particular de una red cuadrada compuesta por dos tipos de sitios, caracterizados por la energía, que puede ser proyectado en una red unidimensional (o árbol de Cayley) con conectividad unitaria. La proyección de la red bidimensional se hace sobre una recta perpendicular a una de las diagonales de la primera. En esta nueva red, cada uno de los sitios tiene dos vecinos cercanos; para un sitio con energía U asociada sus vecinos cercanos tendrán asociada una energía V y viceversa. Pero la probabilidad de salto será igual a t en cualquiera de los casos. La función de Green en el sitio l , cuya energía es U , será:

$$G(l, l; z) = \frac{1}{z - U - Zt^2 G(l + 1, l + 1[l]; z)}, \quad (3.34)$$

donde

$$G(l + 1, l + 1[l]; z) = \frac{1}{z - V - (Z - 1)t^2 G(l + 2, l + 2[l + 1]; z)} \quad (3.35)$$

y

$$G(l + 2, l + 2[l + 1]; z) = \frac{1}{z - U - (Z - 1)t^2 G(l + 3, l + 3[l + 2]; z)}. \quad (3.36)$$

Pero debe tenerse en cuenta que $G(l + 3, l + 3[l + 2]; z) = G(l + 1, l + 1[l]; z)$, así que al resolver el sistema de ecuaciones resultante, y localizar los polos de la Ec. (3.34), se obtendrá que:

$$E = \frac{1}{2}(U + V \pm \sqrt{(U - V)^2 + 4Z^2 t^2}). \quad (3.37)$$

Siendo Z y t los parámetros característicos de cualquier red de Bethe, pueden buscarse dos redes con los mismos valores propios para H , dependiendo del parámetro Z como $Z_o t_o = Zt$. Aquí, Z y t son los parámetros para cualquier red de Bethe, mientras que Z_o y t_o lo son para la red original; entonces los valores propios discretos, dependientes de los parámetros Z y t , pueden encontrarse al analizar un sistema con $Z = 1$ (i.e., $t = Z_o t_o$). Los valores propios de

$$\begin{pmatrix} U & Z_o t_o \\ Z_o t_o & V \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

corresponden exactamente a los dados por la Ec. (3.37).

Si se desea encontrar los valores propios discretos del hamiltoniano de enlace fuerte, en el estado base para redes binarias formadas de hipercubos de d dimensiones con trayectorias cerradas, se pueden proponer redes de Bethe equivalentes:

$$E_{\pm}^d = \frac{1}{2}(U + V \pm \sqrt{(U - V)^2 + 16d^2 t^2}), \quad (3.39)$$

de acuerdo a la dimensionalidad $Z = 2d$ del sistema.

Ejemplos de lo anterior pueden ser:

1. un plano infinito binario formado por cuadrados cuya dimensionalidad sea dos, con parámetro de salto t_o . Encontrándose alternados los sitios con energías U y V , puede hacerse una proyección sobre una diagonal; de esta manera la red será equivalente a una línea binaria con dimensionalidad uno y parámetro de salto $t = \beta = 2t_o$,

2. una red infinita formada por cubos, con dimensionalidad tres y parámetro de salto t_o , puede ser equivalente a un plano formado por cuadrados con parámetro de salto $t = \frac{3}{2}t_o$,

3. una red infinita formada por hipercubos de cuatro dimensiones y parámetro de salto t_o , puede relacionarse con un plano infinito formado con cuadrados cuyo parámetro de salto sea $t = 2t_o$, etc.

Capítulo 4

Funciones de Green para la doble perovskita Sr_2FeMO_6

El problema del movimiento electrónico en los sólidos se ha atacado siguiendo dos aproximaciones diametralmente opuestas: aquella en que el electrón es cercanamente libre y la contraparte en que se le considera fuertemente enlazado. En el modelo del electrón casi libre, cada uno de ellos siente un potencial efectivo total, suficientemente débil, que puede ser tratado empleando métodos perturbativos. Cuando el sólido es considerado como un grupo de átomos que se han acercado entre ellos, se puede expresar a las funciones de onda electrónicas como una combinación lineal de orbitales electrónicos. Sin embargo, aparecerán algunas complicaciones: (i) normalmente se hará necesario más que un orbital por sitio, (ii) puede tenerse más de un átomo en cada celda cristalina primitiva, (iii) los elementos de matriz entre orbitales asociados a sitios diferentes pueden no decaer lo suficientemente rápido, haciendo necesario que se empleen elementos de matriz que correspondan a vecinos más alejados que los inmediatos o, (iv) los orbitales de tipo atómico en sitios diferentes pueden no ser ortogonales entre ellos.

4.1 Sistema Sr_2FeMoO_6

Consideremos una red compuesta por dos sitios diferentes que se alternan. En el primer sitio se ubicarán los átomos de Fe del compuesto Sr_2FeMoO_6 , con un espín fijo, mientras que en el segundo sitio se encontrarán los átomos de Mo que aportarán los electrones itinerantes. Considerando que cada átomo tiene z vecinos y que la energía de los sitios de Fe y Mo son ϵ_{Fe} y ϵ_{Mo} respectivamente, tendremos que las expresiones para las funciones de Green son, de acuerdo a la Ec. (3.15):

$$G^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - zt^2g^{Fe}} \quad (4.1)$$

$$G^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - zt^2g^{Mo}}, \quad (4.2)$$

donde

$$g^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - (z-1)t^2g^{Mo}} \quad (4.3)$$

$$g^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - (z-1)t^2g^{Fe}}. \quad (4.4)$$

Para el Sr no escribiremos una función de Green, pues la DOS correspondiente se encuentra muy abajo del nivel de Fermi; de manera similar, omitiremos la participación del O (Figs. 2.7, 2.10). Cuando consideramos los espines, hay que agregar un peso probabilístico $\nu_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm m)$ que se asocia con la posibilidad de que el espín fijo en el sitio de Fe se encuentre con orientación $+$ o $-$, donde $+$ representa un espín hacia arriba y $-$ representa un espín hacia abajo. Esto modificará las ecuaciones (4.1) y (4.4) de la siguiente forma:

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - zt^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+} \quad (4.5)$$

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - (z-1)t^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+}, \quad (4.6)$$

es decir, estas expresiones son las funciones de Green en los sitios de Mo para un electrón itinerante con espín hacia abajo (\downarrow), que proviene de un sitio de Fe con espín $+$ [45]. Las orientaciones de los espines, fijos e itinerantes respectivamente, se indican con signos y flechas para diferenciarlos claramente. El peso probabilístico ν_{\pm} es el reflejo del estado magnético del material y, en las Ecs. (4.5) y (4.6), queda implícita la imposibilidad de que un electrón itinerante se propague a un sitio donde se encuentre un electrón fijo con la misma orientación de espín. Reemplazando la Ec. (4.3) en la Ec. (4.6) obtenemos

$$g_{\downarrow}^{Mo}(\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{(z-1)t^2\nu_+^2}{\omega - \epsilon_{Fe} - (z-1)t^2g_{\downarrow+}^{Mo}}) = 1 \quad (4.7)$$

o bien

$$\begin{aligned} & (\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)t^2[g_{\downarrow}^{Mo}]^2 + (\omega - \epsilon_{Fe}) \\ & - \{(\omega - \epsilon_{Mo})(\omega - \epsilon_{Fe}) + (z-1)t^2(1 - \nu_+)\}g_{\downarrow}^{Mo} = 0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Así que la función de Green correspondiente a los sitios de Mo con un electrón itinerante de espín \downarrow será:

$$\begin{aligned} g_{\downarrow}^{Mo} &= \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})}{2(z-1)t^2} + \frac{1 - \nu_+}{2(\omega - \epsilon_{Mo})} \\ &\pm \sqrt{\frac{(\omega - \epsilon_{Fe})^2}{4(z-1)^2t^4} - \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)t^2} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Mo})^2}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

De manera similar, podemos encontrar que la función de Green correspondiente a los sitios de Fe , donde hay un espín fijo $+$, será:

$$g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{(\omega - \epsilon_{Mo})}{2(z-1)t^2\nu_+} - \frac{1 - \nu_+}{2(\omega - \epsilon_{Fe})\nu_+} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \epsilon_{Mo})^2}{4(z-1)^2t^4(\nu_+)^2} - \frac{(\omega - \epsilon_{Mo})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \epsilon_{Fe})(z-1)t^2\nu_+} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Fe})^2(\nu_+)^2}}. \quad (4.10)$$

Las ecuaciones 4.9 y 4.10 nos permiten calcular las funciones de Green G_{\downarrow}^{Mo} y $G_{\downarrow+}^{Fe}$, necesarias para determinar la densidad de estados:

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left\{ (\omega - \epsilon_{Mo}) \left(1 - \frac{z}{2(z-1)}\right) + \frac{(1 - \nu_+)zt^2}{2(\omega - \epsilon_{Fe})} \right. \\ \left. \mp \sqrt{\frac{z^2(\omega - \epsilon_{Mo})^2}{4(z-1)^2} - \frac{z^2(\omega - \epsilon_{Mo})(1 + \nu_+)t^2}{2(\omega - \epsilon_{Fe})(z-1)} + \frac{z^2t^4(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Fe})^2}} \right\}^{-1} \quad (4.11)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \left\{ (\omega - \epsilon_{Fe}) \left(1 - \frac{z}{2(z-1)}\right) - \frac{(1 - \nu_+)zt^2}{2(\omega - \epsilon_{Mo})} \right. \\ \left. \mp \sqrt{\frac{z^2(\omega - \epsilon_{Fe})^2}{4(z-1)^2} - \frac{z^2(\omega - \epsilon_{Fe})(1 + \nu_+)t^2}{2(\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)} + \frac{z^2t^4(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Mo})^2}} \right\}^{-1}. \quad (4.12)$$

Cuando hacemos tender a infinito el número de vecinos cercanos manteniendo el orden relativo entre los sitios de Fe y Mo (*i.e.*, sitios alternados de forma que cada Fe solamente tiene Mo como vecinos inmediatos y viceversa), tendremos que z y $z-1$ serán lo mismo; por lo tanto, el número de funciones de Green se reduce. Además sabemos que $G_{\downarrow-}^{Fe}$ y $G_{\uparrow+}^{Fe}$ son nulas, pues no es posible que el electrón itinerante se desplace a un sitio donde el espín fijo tiene la misma orientación. También se tiene que $G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe}$, $G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe}$, $G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo}$ y $G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo}$. Siendo w el ancho de la banda, tendremos que $zt^2 = z(t-1)^2 = \frac{w^2}{4}$, así que

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\uparrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\uparrow}^{Mo}} \quad (4.13)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\downarrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\downarrow}^{Mo}} \quad (4.14)$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_-g_{\uparrow}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_-G_{\uparrow}^{Fe}} \quad (4.15)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+g_{\downarrow}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+G_{\downarrow}^{Fe}}. \quad (4.16)$$

Haciendo a $\epsilon_{Fe} = 0$ y a $\epsilon_{Mo} = \Delta$, podemos escribir las soluciones explícitas para las funciones de Green anteriores como:

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega\frac{w^2}{4}\nu_-}\right)[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_- - 1)] \quad (4.17)$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(1 - \nu_-)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_-) + \omega^2(\omega - \Delta)^2}$$

$$G_{\uparrow+}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega\frac{w^2}{4}\nu_+}\right)[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_+ - 1)] \quad (4.18)$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(1 - \nu_+)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_+) + \omega^2(\omega - \Delta)^2}$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}}\right)[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_-)] \quad (4.19)$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(\nu_- - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_-) + \omega^2(\omega - \Delta)^2}$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}}\right)[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_+)] \quad (4.20)$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(\nu_+ - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_+) + \omega^2(\omega - \Delta)^2}$$

4.2 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$

Cuando en el sistema Sr_2FeMoO_6 se reemplaza el Mo por átomos de W , el orden relativo entre los sitios donde se ubica el Fe y aquellos donde se encuentra el $Mo(W)$ no va a cambiar. Siempre encontraremos a cada átomo de Fe rodeado con vecinos $Mo(W)$ y viceversa. Las expresiones (4.1-4.4) para determinar las funciones de Green respectivas tienen que modificarse, pues ahora se tendrá un peso probabilístico igual a x de que el electrón itinerante encuentre un átomo de Mo , y uno igual a $1 - x$ de encontrar un sitio ocupado por un átomo de W . Cada átomo de Fe se encontrará conectado con xz vecinos cercanos únicamente, definiendo las direcciones de propagación de los electrones itinerantes, así que

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{[\omega - \epsilon_{Mo} - \nu_+\frac{w^2}{4}G_{\uparrow+}^{Fe}]} \quad (4.21)$$

$$G_{\uparrow+}^{Fe} = \frac{1}{[\omega - \epsilon_{Fe} - x\frac{w^2}{4}G_{\downarrow}^{Mo}]}, \quad (4.22)$$

es decir, las funciones para el *Mo* no se alteran pero los sitios ocupados por el *W* reducirán las trayectorias de propagación para los electrones itinerantes. Para los sitios ocupados por átomos de *W* no se han escrito las expresiones para las funciones de Green debido a que asumimos que la diferencia energética, respecto de los sitios con *Fe*, es tan grande que los electrones no se propagan siguiendo ese camino. Tendremos pues que:

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega \frac{w^2}{4} \nu_-} \right) [\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_- - x)] \quad (4.23)$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{w^2}{4}(x - \nu_-) - \omega(\omega - \Delta) \right]^2 - 4\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} \nu_-}$$

$$G_{\uparrow+}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega \frac{w^2}{4} \nu_+} \right) [\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_+ - x)] \quad (4.24)$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{w^2}{4}(x - \nu_+) - \omega(\omega - \Delta) \right]^2 - 4\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} \nu_+}$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} x} \right) [\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(x - \nu_-)] \quad (4.25)$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{w^2}{4}(\nu_- - x) - \omega(\omega - \Delta) \right]^2 - 4\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} x}$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} x} \right) [\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(x - \nu_+)] \quad (4.26)$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{w^2}{4}(\nu_+ - x) - \omega(\omega - \Delta) \right]^2 - 4\omega(\omega - \Delta) \frac{w^2}{4} x}.$$

Estas últimas funciones nos permiten calcular las densidades de estados parciales para los electrones itinerantes en los sitios con *Fe* y *Mo*. La densidad de estados total será $\rho(m, \omega, \Delta) = \sum_{\sigma} [\rho_{\sigma}^{Fe}(m, \omega, \Delta) + \rho_{\sigma}^{Mo}(m, \omega, \Delta)]$, donde $\rho_{\sigma}^{Fe}(m, \omega, \Delta) = \nu_{\mu} \rho_{\sigma\mu}^{Fe}(m, \omega, \Delta) = -\frac{\nu_{\mu}}{\pi} \text{Im}(G_{\sigma\mu}^{Fe})$ y $\rho_{\sigma}^{Mo}(m, \omega, \Delta) = -\frac{x}{\pi} \text{Im}(G_{\sigma}^{Mo})$.

4.3 Sistema desordenado

En esta sección introducimos el desorden diagonal en el sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, como una primer aproximación lo haremos exclusivamente en los sitios de *Mo* y *W*, es decir, ambos continuarán teniendo como primeros vecinos al *Fe*. Introduciendo este desorden habrá una diferencia fundamental, respecto al caso descrito en la sección

anterior, pues ahora los electrones itinerantes tendrán la posibilidad de movilizarse entre los sitios con átomos de Fe y aquellos con átomos de W . Como ocurría antes, habrá una diferencia energética, entre los sitios del Fe y los sitios del Mo , igual a Δ ; esta surgirá de hacer a $\epsilon_{Fe} = 0$ y a $\epsilon_{Mo} = \Delta$. Pero además, ahora existirá una diferencia energética finita entre los sitios con Fe y los sitios con W , que surgirá de hacer a $\epsilon_{Fe} = 0$ y a $\epsilon_W = \Delta'$. Bajo estas consideraciones, ahora tendremos las siguientes funciones de Green:

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = \frac{1}{\{\omega - \frac{w^2}{4}[xg_{\uparrow}^{Mo} + (1-x)g_{\uparrow}^W]\}} \quad (4.27)$$

$$G_{\uparrow+}^{Fe} = \frac{1}{\{\omega - \frac{w^2}{4}[xg_{\uparrow}^{Mo} + (1-x)g_{\uparrow}^W]\}} \quad (4.28)$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \Delta - \frac{w^2}{4}\nu_-g_{\uparrow-}^{Fe}} \quad (4.29)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \Delta - \frac{w^2}{4}\nu_+g_{\downarrow+}^{Fe}} \quad (4.30)$$

$$G_{\uparrow}^W = \frac{1}{\omega - \Delta' - \frac{w^2}{4}\nu_-g_{\uparrow-}^{Fe}} \quad (4.31)$$

$$G_{\downarrow}^W = \frac{1}{\omega - \Delta' - \frac{w^2}{4}\nu_+g_{\downarrow+}^{Fe}} \quad (4.32)$$

Nuevamente, si consideramos que el número de vecinos cercanos tiende a infinito, las funciones G serán iguales a las funciones g . Así obtendremos, para la función de Green $G_{\uparrow-}^{Fe}$, la ecuación:

$$\begin{aligned} & [G_{\uparrow-}^{Fe}]^3 + \left[\frac{\Delta + \Delta' - 2\omega}{(w^2/4)\nu_-} + \frac{1}{\omega\nu_-} - \frac{1}{\omega} \right] [G_{\uparrow-}^{Fe}]^2 + \left[\left(\frac{\omega}{(w^2/4)\nu_-} \right)^2 \right. \\ & - \frac{(\Delta + \Delta')\omega}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{\Delta\Delta'}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{x(\Delta' - \Delta)}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} + \frac{2\omega - \Delta - \Delta'}{\omega(w^2/4)\nu_-} - \frac{\omega - \Delta}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} \left. \right] G_{\uparrow-}^{Fe} \\ & - \frac{\omega}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{\Delta + \Delta'}{((w^2/4)\nu_-)^2} - \frac{\Delta\Delta'}{\omega((w^2/4)\nu_-)^2} = 0. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Una ecuación de tercer grado, similar a la Ec. (4.33), se obtendrá para la función de Green $G_{\uparrow+}^{Fe}$. En cada caso, las soluciones se obtendrán al reemplazar $y = x - \frac{\alpha}{3}$ en la ecuación $y^3 + ay^2 + by + c = 0$; reduciendo así la ecuación a $x^3 + px + q = 0$, pero conservando las tres raíces que tiene como soluciones. Suponiendo que una de las raíces de la ecuación cúbica reducida es x_o , podemos recurrir a una incógnita auxiliar u y al polinomio $f(u) = u^2 - x_o u - \frac{p}{3}$, con coeficientes $\alpha + \beta = x_o$ y $\alpha\beta = -\frac{p}{3}$ escritos en términos de las raíces α y β del polinomio de segundo grado. Sustituyendo la

expresión obtenida para x_o en la ecuación cúbica reducida, tendremos que $\alpha^3 + \beta^3 = -q$, mientras que $\alpha^3\beta^3 = -\frac{p^3}{27}$, mostrando que α^3, β^3 son las raíces de la ecuación $z^2 + qz - \frac{p^3}{27} = 0$. Así,

$$z = -\frac{q}{2} \pm \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}} \equiv \alpha^3, \beta^3 \quad (4.34)$$

o bien

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \\ \beta &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Esto último, aunado a la fórmula de Vieta [46], nos permitirá escribir a la raíz x_o de la ecuación cúbica reducida como:

$$x_o = \alpha + \beta = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}}, \quad (4.36)$$

cuidando que las combinaciones de α y β sean tales que satisfagan el hecho de que $\alpha\beta = -\frac{p}{3}$ [46].

Así pues, en la Ec. (4.33) tendremos que cambiar de variable, haciendo

$$G_{1-}^{Fe} = R - \frac{a}{3} = R - \frac{1}{3} \left\{ \frac{\Delta + \Delta' - 2\omega}{(w^2/4)\nu_-} + \frac{1}{\omega\nu_-} - \frac{1}{\omega} \right\} \quad (4.37)$$

para que ahora tenga la forma

$$R^3 + pR + q = 0 \quad (4.38)$$

o, en términos de los parámetros empleados en la Ec. (4.33),

$$\begin{aligned} R^3 + \left\{ \left[\left(\frac{\omega}{(w^2/4)\nu_-} \right)^2 - \frac{(\Delta + \Delta')\omega}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{\Delta\Delta'}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{x(\Delta' - \Delta)}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} + \frac{2\omega - \Delta - \Delta'}{\omega(w^2/4)\nu_-} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\omega - \Delta}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} \right] - \frac{1}{3} \left[\frac{\Delta + \Delta' - 2\omega}{(w^2/4)\nu_-} + \frac{1}{\omega\nu_-} - \frac{1}{\omega} \right]^2 \right\} R + \left\{ \left[-\frac{\omega}{((w^2/4)\nu_-)^2} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\Delta + \Delta'}{((w^2/4)\nu_-)^2} - \frac{\Delta\Delta'}{\omega((w^2/4)\nu_-)^2} \right] - \frac{1}{3} \left[\frac{\Delta + \Delta' - 2\omega}{(w^2/4)\nu_-} + \frac{1}{\omega\nu_-} - \frac{1}{\omega} \right] \left[\left(\frac{\omega}{(w^2/4)\nu_-} \right)^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{(\Delta + \Delta')\omega}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{\Delta\Delta'}{((w^2/4)\nu_-)^2} + \frac{x(\Delta' - \Delta)}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} + \frac{2\omega - \Delta - \Delta'}{\omega(w^2/4)\nu_-} - \frac{\omega - \Delta}{\omega(w^2/4)\nu_-^2} \right] \right. \\ \left. + \frac{2}{27} \left[\frac{\Delta + \Delta' - 2\omega}{(w^2/4)\nu_-} + \frac{1}{\omega\nu_-} - \frac{1}{\omega} \right]^3 \right\} = 0. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Las soluciones de la Ec. (4.39) serán, de manera similar a las mostradas en la Ec. (4.34),

$$R_1 = \alpha_1 + \beta_1, \quad (4.40)$$

$$R_2 = \alpha_1 \varepsilon + \beta_1 \varepsilon^2, \quad (4.41)$$

$$R_3 = \alpha_1 \varepsilon^2 + \beta_1 \varepsilon, \quad (4.42)$$

con α y β como se definieron en la Ec. (4.35), $\varepsilon = \text{Cos}\frac{2\pi}{3} + i\text{Sen}\frac{2\pi}{3}$ y $\varepsilon^2 = \text{Cos}\frac{4\pi}{3} + i\text{Sen}\frac{4\pi}{3}$. Los valores de p y q serán los que se establecen al escribir las Ecs. (4.38) y (4.39), de manera que ahora debemos averiguar si

$$D = -4p^3 - 27q^2 = -108\left(\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}\right) < 0. \quad (4.43)$$

Esto permitirá obtener una raíz real y dos imaginarias conjugadas (Ec. (4.34)); esto es, determinando el signo de $\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}$ podemos construir la solución compleja de la Ec. (4.39), que no solamente es alguna de las soluciones dadas en la Ec. (4.40), también es la relevante para calcular la DOS del sistema al que se ha asociado la función de Green que aparece en la Ec. (4.33).

Capítulo 5

Resultados y discusión

La manipulación de las propiedades electrónicas de un compuesto requiere que se entienda cuales son los parámetros que las controlan y cómo lo hacen, pues el objetivo es determinar las leyes fundamentales que hay detrás de la variedad fenómenos que se evidencian cuando obran recíprocamente las diversas unidades de un sistema complejo. Teniendo presente que el reduccionismo puede conducir hacia las conclusiones incorrectas, los físicos estamos aprendiendo a construir modelos relativamente simples que puedan producir un comportamiento complicado, así como aquellos que trabajan con sistemas inherentemente muy complejos están descubriendo maneras de interpretar sus temas en términos de unidades interactuantes bien definidas [47]. Hay que centrarse en lo que pueden señalarnos los experimentos, sobre los posibles escenarios, acerca de la manera en que puede comportarse un sistema, antes de explorar las consecuencias de un modelo específico [48]. Para comenzar a vislumbrar cuáles son los parámetros que controlan el carácter semi-metálico o la temperatura de Curie (T_c) de los compuestos que nos interesan, calculamos la densidad de estados total para los electrones itinerantes:

$$\rho(m, \omega, \Delta) = \sum_{\sigma} [\rho_{\sigma}^{Fe}(m, \omega, \Delta) + \rho_{\sigma}^{Mo}(m, \omega, \Delta)]. \quad (5.1)$$

Esto nos permite encontrar el número de partículas $n = 3 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho(m, \omega, \Delta) d\omega$, y así poder determinar el valor de la energía de Fermi ε_F , donde el factor 3 se incluye para tomar en cuenta la degeneración orbital de los niveles t_{2g} . Por otra parte, se calcula la energía cinética de los electrones de conducción, $E_c(m, \Delta) = 3 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho(m, \omega, \Delta) \omega d\omega$, ya que para obtener el valor termodinámico de m , es necesario calcular el mínimo de la energía libre de Helmholtz: $F = E_c(m, \Delta) - TS(m)$. En esta última ecuación se toma la forma más simple para la entropía: $S(m) = \ln(2) - \nu_+ \ln(2\nu_+) - \nu_- \ln(2\nu_-)$ [49].

5.1 Sistema Sr_2FeMoO_6

Consideremos algunas características generales de la densidad de estados (Figs.5.1 y 5.2). Como fue señalado previamente tenemos dos redes que se alternan, cada una con diferentes energías en los sitios diagonales, cuya diferencia energética está dada por el parámetro Δ ; además, habrá una brecha en la densidad de estados. Adicionalmente, las dos redes tendrán, en general, diferentes conectividades: z para la subred del Fe y $z\nu_+$ ($z\nu_-$) para la subred del Mo , esta última depende del espín del electrón itinerante. En general la densidad de estados, para el espín σ , tendrá dos bandas con una brecha E_g^σ que depende simultáneamente de Δ y m como:

$$E_g^\sigma = 2\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \frac{w^2}{4} \left(1 - \sqrt{\frac{1 \mp m}{2}}\right)^2}. \quad (5.2)$$

En el caso general, cuando $\Delta \neq 0$, las densidades de estados parciales son diferentes para el Fe y el Mo . Sin embargo, se comportan según las siguientes propiedades de simetría, cuando Δ se reemplaza con $-\Delta$:

$$\rho_\sigma^{Mo}(m, \omega - \Delta, -\Delta) = \rho_\sigma^{Fe}(m, \omega, \Delta) \quad (5.3)$$

$$\rho_\sigma^{Fe}(m, \omega - \Delta, -\Delta) = \rho_\sigma^{Mo}(m, \omega, \Delta). \quad (5.4)$$

Un ejemplo típico de la densidad de estados en el estado paramagnético ($m = 0$), para diversos valores de Δ , se da en Fig. 5.1. Según lo discutido previamente, la densidad de estados consiste de dos bandas idénticas y la densidad de estados parcial es igual para el Fe y el Mo . Además, según la Ec. (5.2), la brecha entre las bandas debe evolucionar de manera proporcional a Δ . En el caso ferromagnético se recupera la densidad de estados modelo semi-elíptica que se extiende desde $-w$ hasta $+w$, como puede verse en la Fig. 5.2, cuando se accede a este estado, con una energía de transferencia constante, desde el estado paramagnético. Nuevamente, la brecha entre las bandas tiene un comportamiento que obedece a la Ec. (5.2).

La importancia del comportamiento descrito anteriormente radica en el hecho de que este es el nexo fundamental que debe existir entre los datos obtenidos en el laboratorio y nuestro modelo. Y ocurre, pues estos resultados son consistentes con los reportados por otros grupos, que emplean métodos diferentes al aquí propuesto, como la teoría de la funcional de la densidad [5, 51], la aproximación de gradiente generalizado de la funcional de la densidad [5], primeros principios [30, 50], o la teoría de campo medio dinámico [52].

Si ahora consideramos la temperatura de Curie (T_c) del compuesto, podemos ver que T_c escala como el ancho de banda w , debido al parámetro de salto entre Fe y Mo .

En la Fig. 5.3 se muestra la temperatura de Curie T_c/w , para diferentes valores de Δ , como una función del llenado de las bandas n . Puede verse que T_c no depende

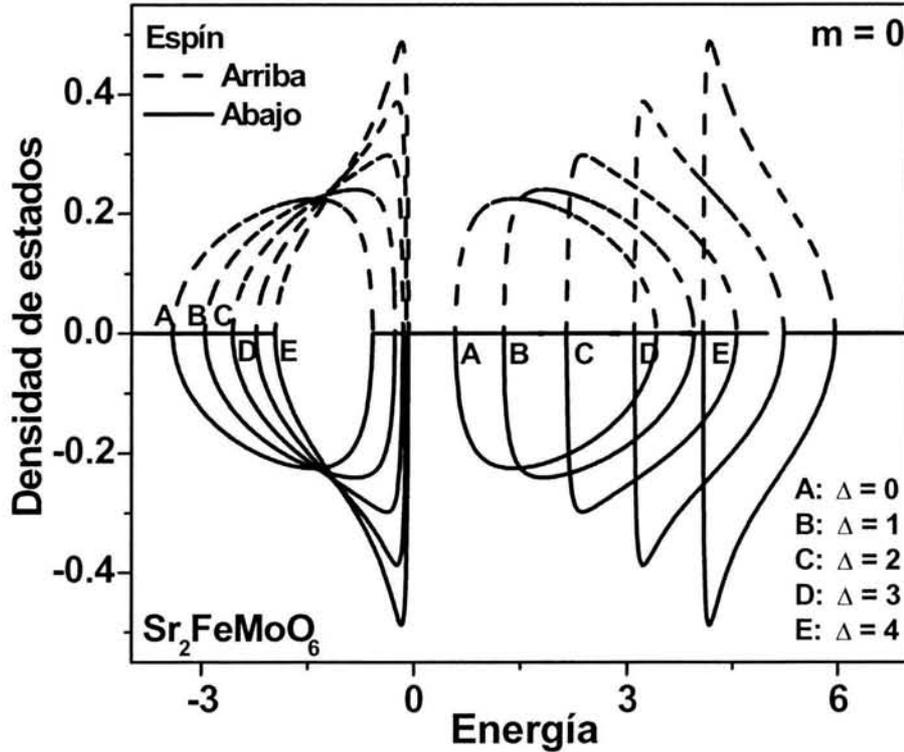


Figura 5.1: Densidad de estados total *vs.* energía (ω) para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ) entre los metales de transición *Fe* y *Mo* en la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 .

del signo de Δ , y que el comportamiento global es similar al reportado en [52]. En esta gráfica puede verse que T_c/w alcanza su máximo valor cuando $\Delta = 0$ y $n \simeq 1$. Desde el punto de vista de los niveles energéticos, *Fe* – *Mo* parece corresponder a la situación óptima para tener la mayor T_c . Pero T_c/w es menor en un factor de dos, aproximadamente, cuando $n = 2$, dependiendo muy poco del valor que toma Δ . Esta tendencia se contrapone al hecho de que el compuesto Sr_2FeReO_6 ($n = 2$) tiene T_c y w similares a las correspondientes al Sr_2FeMoO_6 [32]. De hecho, se ha considerado que una estrategia posible para incrementar la T_c podría ser incrementar el número de electrones de conducción en el Sr_2FeMoO_6 al reemplazar el *Sr* divalente por iones trivalentes, como en el caso del $Sr_{2-y}La_yFeMoO_6$ [51, 53, 54]. Se ha obtenido un incremento substancial de la temperatura de Curie, desde $y = 0$, alcanzando $T_c \approx 490K$ para $y = 1$ ($n = 1 + y$).

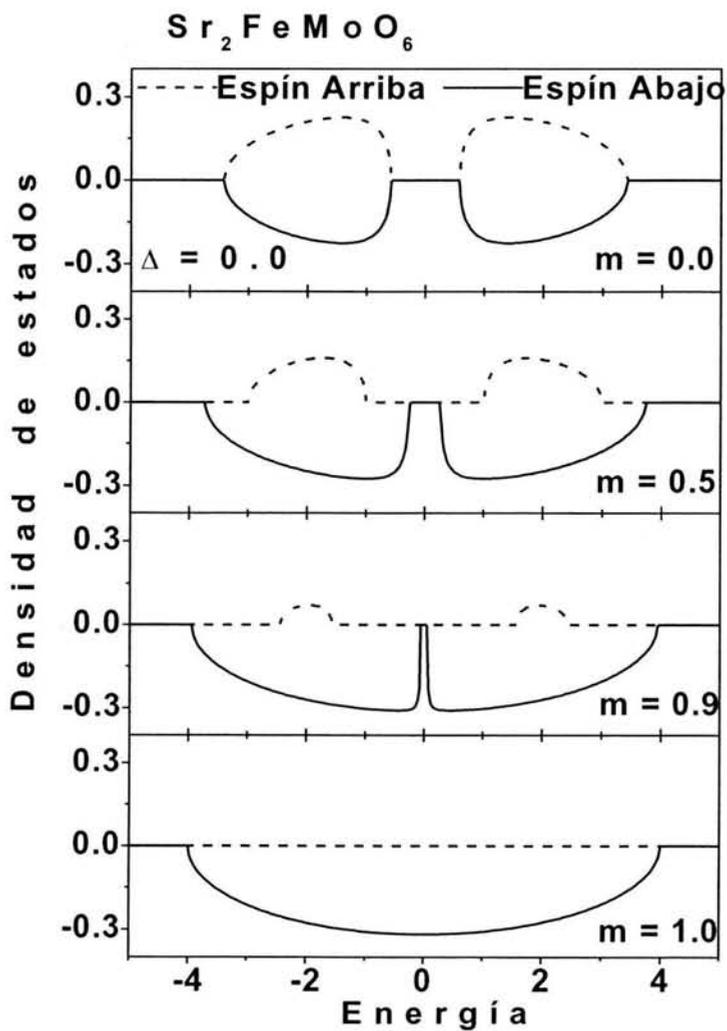


Figura 5.2: Evolución de la densidad de estados, como función de la energía (ω), cuando se modifica el estado magnético (m) de la doble perovskita $Sr_2Fe_2MoO_6$.

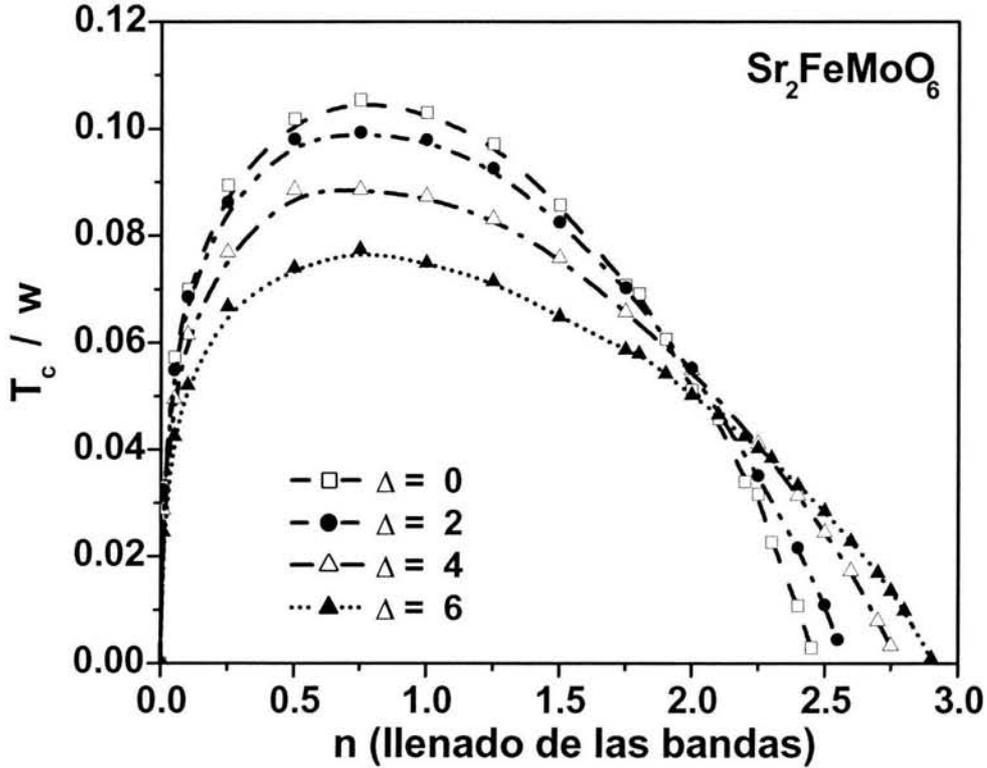


Figura 5.3: Variación de la temperatura de Curie (T_c) como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ).

El cambio en el número de electrones de conducción no es el único parámetro que se modifica cuando se reemplaza el *Sr* del compuesto por iones trivalentes como el *La*. Entre aquellos que se modificarán puede encontrarse un incremento en el ancho de banda w cuando se incrementa y (n). Desafortunadamente, conforme se introduce *La* en el compuesto la celda se expande y el ángulo de los enlaces $Fe - O - Mo$ cambia, y en consecuencia la integral de salto entre el *Fe* y el *Mo* (t_{Fe-Mo}) se reduce, traduciéndose esto en un decremento de w y consecuentemente de T_c : así que esto no puede contabilizarse para el comportamiento observado. También puede pensarse que el salto directo entre $Mo - Mo$, que se ha ignorado, pueda jugar un papel aquí. Pero se ha demostrado que T_c/w decrece con el salto entre $M - M$ (t_{M-M}), de hecho con la razón t_{M-M}/t_{Fe-M} [52]. Es probable que t_{M-M} también se debilite al deformar la red con el reemplazo de *Sr*, sin embargo no es claro como t_{Mo-Mo}/t_{Fe-Mo} podría variar y como esto puede sobreponer la reducción de w . Se requiere un análisis completo

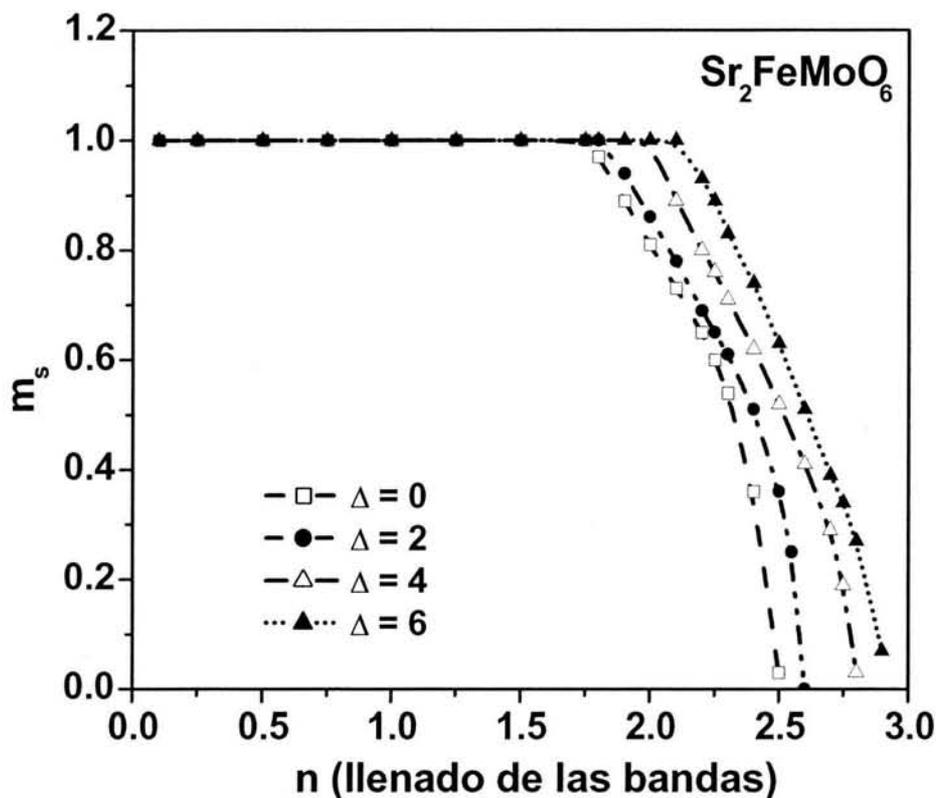


Figura 5.4: Variación de la magnetización de saturación (m_s) como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la energía de transferencia (Δ).

de los efectos de la deformación de la red sobre las integrales de superposición para concluir sobre este punto. Finalmente, puede mencionarse que T_c puede ser afectada por la presencia de antisitios. Un incremento en el número de antisitios [53, 54] puede incrementar T_c debido a la interacción de superintercambio de los vecino cercanos $Fe - Fe$ [45], pero nuevamente es difícil decir si esto es suficiente para mejorar la T_c .

En la Fig.5.4 se muestra la manera en que la magnetización de saturación m_s depende del llenado de las bandas, para diferentes valores de Δ . El comportamiento de T_c en la región en que el llenado de las bandas es grande ($n \sim 2 - 3$) corresponde a la rápida reducción de m_s desde su valor máximo. Para valores de n pequeños, hasta $n \sim 2$, se encuentra que el estado base es completamente ferromagnético ($m_s = 1$). En este intervalo, los electrones de conducción están completamente polarizados y el sistema es semi-metálico. Para llenados mayores de las bandas $n \gtrsim 2$ el sistema se vuelve parcialmente desordenado y pierde progresivamente su carácter semi-metálico.

Encontrándose el máximo valor de T_c alrededor de $n = 1$, en la Fig. 5.5 se presenta la dependencia de esta con la energía de transferencia; ahí puede verse que al incrementar el valor de Δ se deprime el carácter ferromagnético del sistema, transitando a un estado paramagnético.

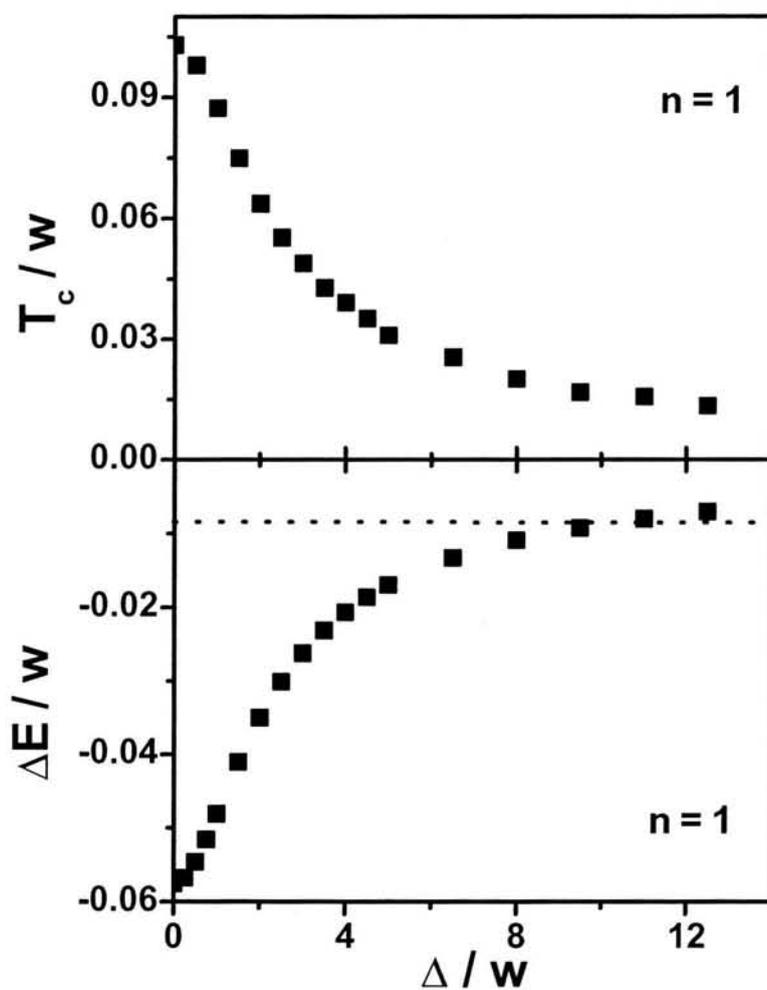


Figura 5.5: Variación de la temperatura de Curie (T_c) para el Sr_2FeMoO_6 , como función de la energía de transferencia (Δ), para un llenado de la banda igual a 1 (gráfica superior); y diferencia energética para las fases ferro- y antiferro (gráfica inferior). La línea discontinua señala el valor de la energía magnética resultante de la interacción de superintercambio entre iones de Fe .

5.2 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$

Cuando se introduce W , para reemplazar al Mo , en la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 se modifican las conectividades de las dos subredes mencionadas en la sección anterior. Para la subred del Mo la conectividad seguirá siendo $z\nu_+$ ($z\nu_-$), dependiendo de la orientación del espín del electrón itinerante; pero para la subred del Fe será xz , donde x es el indicador de la cantidad de átomos de Mo que tendrá como vecinos cercanos cada átomo de Fe . La densidad de estados para el espín σ también tendrá dos bandas separadas por una brecha E_g^σ que depende simultáneamente de Δ , m y x como

$$E_g^\sigma = 2\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \frac{w^2}{4} \left(\sqrt{x} - \sqrt{\frac{1 \mp m}{2}} \right)^2}.$$

Desde los primeros reportes sobre la doble perovskita ordenada Sr_2FeMoO_6 y los compuestos relacionados a ella, sabemos que el primero es un buen conductor, además de ser ferromagnético, y que la conductividad pierde su característica metálica conforme se introduce W en el compuesto [55, 56]. Un ejemplo de la evolución de la densidad de estados total se muestra en las Figs. 5.6 y 5.7. En estas gráficas puede verse el desarrollo de la brecha antes mencionada, como función de la cantidad de Mo presente en el compuesto (x), tanto en el estado ferromagnético ($m = 1$) como en el paramagnético ($m = 0$). En ambos casos se ha utilizado $\Delta = 0$ y $w = 4$. También se muestra el comportamiento del nivel de Fermi, que evoluciona de manera consistente con los reportes experimentales, pues el Sr_2FeMoO_6 es un material conductor, mientras que el Sr_2FeWO_6 es un material aislante [57].

En el caso ferromagnético ($m = 1$) mostrado en la Fig. 5.6, para $x \neq 1$, la brecha entre las bandas tiene una amplitud igual a $w(1 - \sqrt{x})$; mientras que el peso espectral de cada una de las bandas será igual a x . Adicionalmente, en $w = 0$ habrá un pico con peso igual a $(1 - x)$. En el caso paramagnético (Fig. 5.7) el ancho de banda se reduce y las bandas estarán separadas por una brecha de tamaño $E_g^\sigma = w \left| \sqrt{x} - \frac{\sqrt{2}}{2} \right|$; mientras que el peso espectral de cada una, para cada dirección de espín, dependerá de x : será igual a $\frac{1}{2}$ cuando $x > \frac{1}{2}$, o bien valdrá x para $x < \frac{1}{2}$.

Para mantener el modelo lo más general posible, se calculó la T_c para llenados de banda arbitrarios. En la Fig. 5.8 se muestra la T_c/w para diferentes valores de la concentración x , como una función del llenado de las bandas n y para $\Delta = 0$. Puede verse como la fase ferromagnética se suprime debido a la reducción que sufre la energía cinética con la disminución de la concentración de Mo . Nuevamente, nuestro modelo concuerda con los resultados experimentales reportados [58, 59], pues la doble perovskita Sr_2FeWO_6 es antiferromagnética, con una temperatura de Néel de $37K$. Además, en esta doble perovskita, los iones de Fe actúan como Fe^{2+} , a diferencia de lo que ocurre en el resto de los compuestos de la serie $SrFeTO_6$ ($T = 4d$ o $5d$). En la Fig. 5.9 se ha graficado T_c/w como función de la concentración (x) de Mo , para el

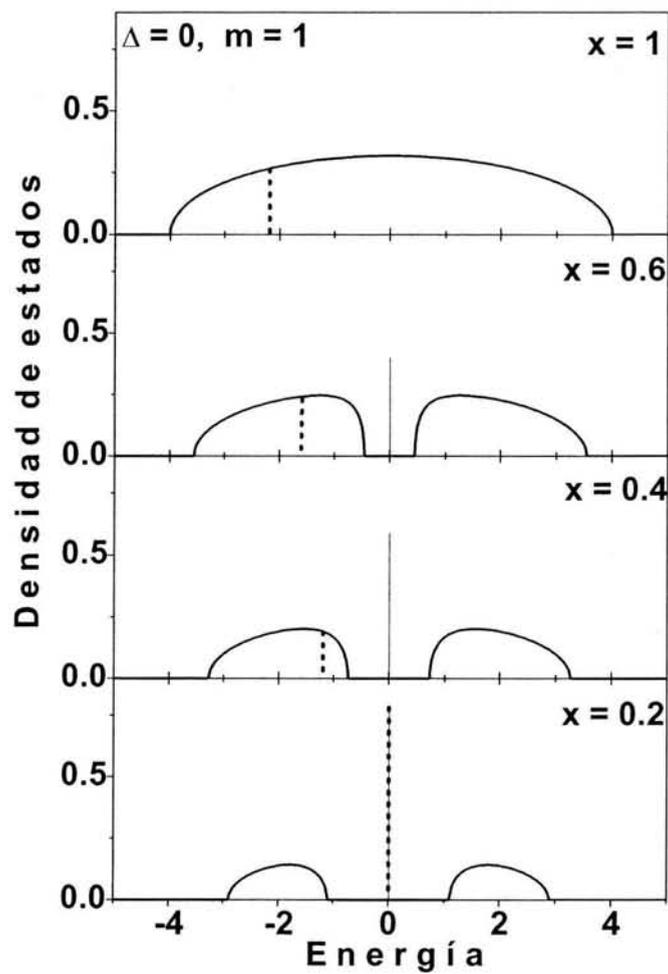


Figura 5.6: Densidad de estados (ρ_σ) vs. energía, como función de x , para el sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ en el estado ferromagnético ($m = 1$). El nivel de Fermi (E_F) se indica con la línea punteada.

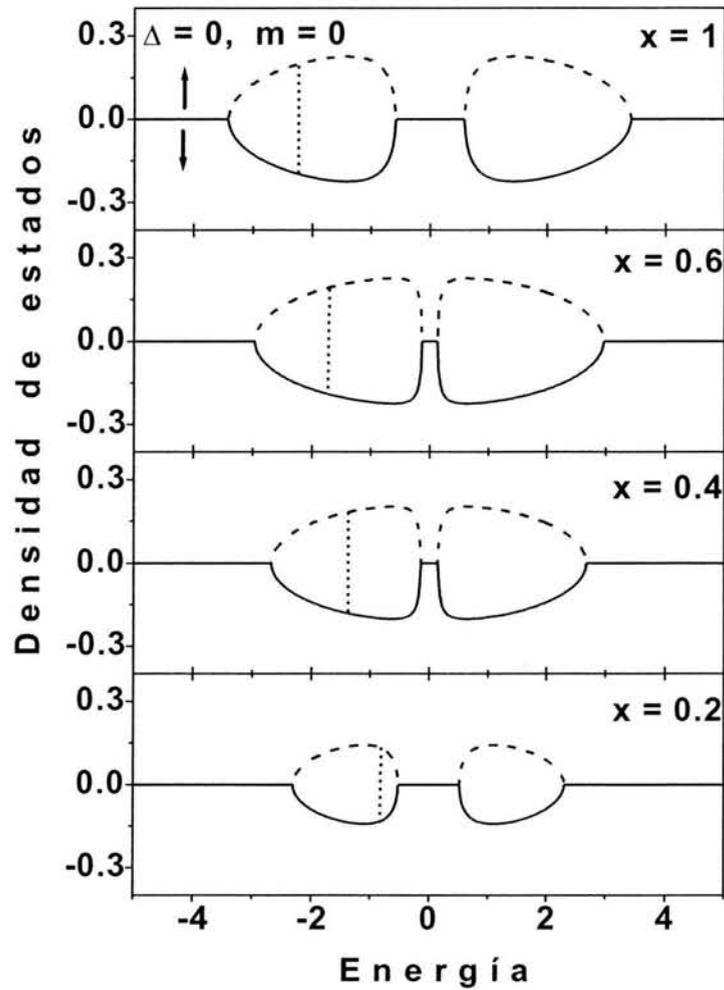


Figura 5.7: Densidad de estados (ρ_σ) vs. energía, como función de x , para el sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ en el estado paramagnético ($m=0$). El nivel de Fermi (E_F) se indica con la línea punteada.

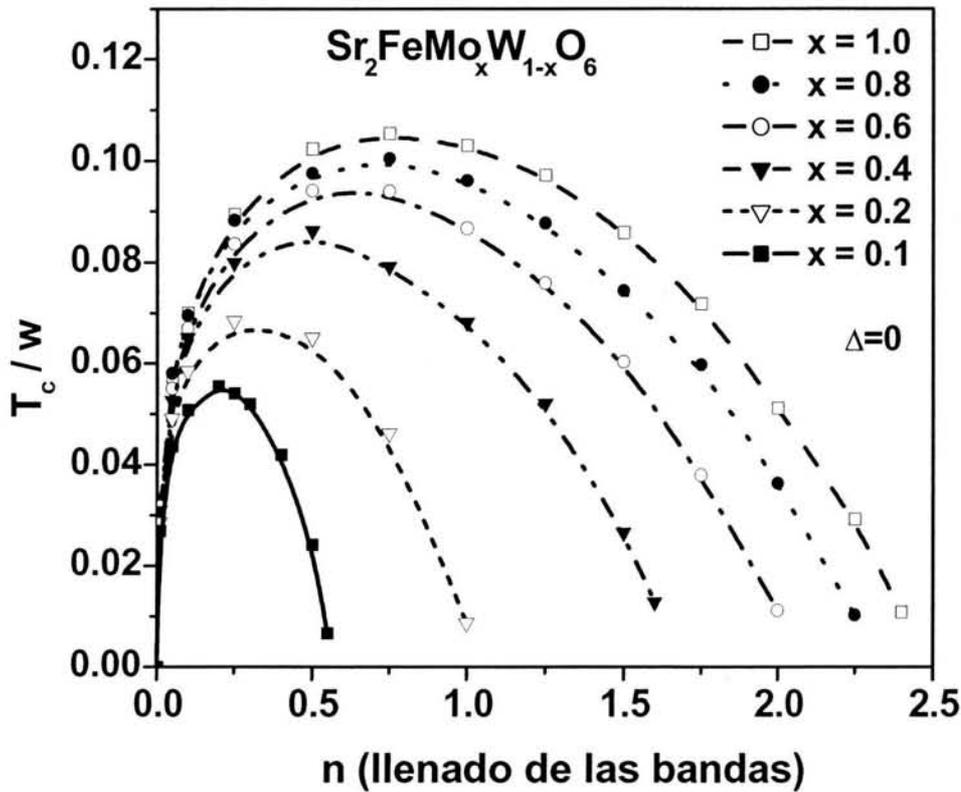


Figura 5.8: Comportamiento de la temperatura de Curie (T_c/w), como función del llenado de las bandas (n), para diferentes valores de la concentración de Mo en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$.

caso particular en que $n = 1$ en el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$. Se obtuvo que la temperatura de Curie tiende a cero para reemplazos tales que $x_c \sim 0.2$, indicando la posibilidad de una posible transición magnética en este sistema. Por lo tanto, una interacción de superintercambio antiferromagnético entre los espines localizados de Fe pueden estabilizar una fase antiferromagnética como en el Sr_2FeWO_6 puro. Puede verse que este valor crítico es cercanamente independiente de Δ . Esta concentración crítica está relacionada con la transición metal-aislante que tiene lugar en estos sistemas [8], y es interesante notar que el valor se encuentra cerca de la concentración crítica observada.

Es importante discutir este punto de vista, comparándolo con modelos propuestos previamente para explicar esta transición [8, 9, 56]. En el estado ferromagnético saturado ($m = 1$) hemos visto que la densidad de estados parcial del Fe consiste de

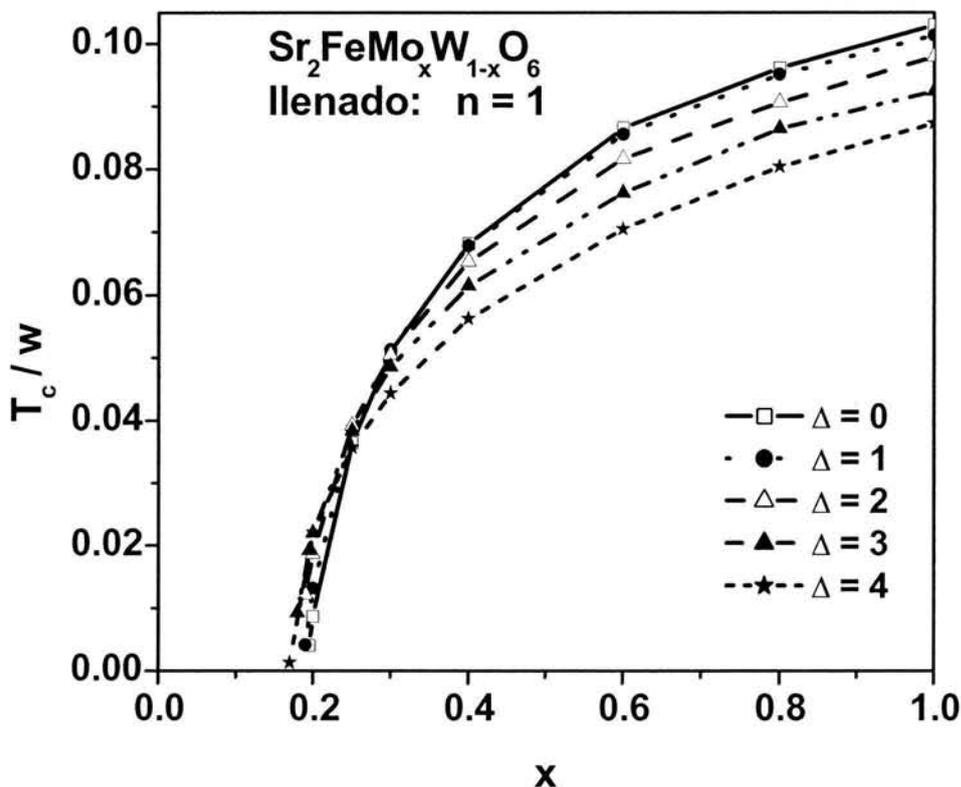


Figura 5.9: Comportamiento de la temperatura de Curie (T_c/w), como función de la concentración (x) de Mo en el compuesto $Sr_2FeMoW_xO_6$, para el caso en que el llenado de las bandas es $n = 1$.

una banda, con peso espectral $x/2$, por debajo de los estados localizados en $\omega = 0$ que tienen un peso $(1 - x)$. Por lo tanto, para $x > 1/3$ la banda inferior estará parcialmente llena y contendrá $1/2$ electrón por átomo de Fe , de tal forma que el Fe se mantendrá en la valencia intermedia $Fe^{2.5+}$ como en el $SrFeMoO_6$. El modelo de electrón itinerante empleado requiere de la existencia de una valencia intermedia, o fluctuante, para el Fe ; que los resultados de algunos experimentos, con neutrones y la técnica Mössbauer, respaldan [60, 61]. Para $x < 1/3$ los estados localizados del Fe comenzarán a llenarse, así que la valencia del Fe incrementará como $(1 - \frac{3x}{2})$ hasta Fe^{2+} para $x = 0$ como es de esperarse. Sin embargo, cuando $x \rightarrow x_c$ el estado ferromagnético transita hacia el estado paramagnético. Así que entonces la banda inferior tendrá un peso total $2x$, x para el Fe y x para el Mo ; entonces, para $x > 1/6$, que es el caso para $x \sim x_c$, la banda no estará llena y nuevamente contiene $1/2$ electrón

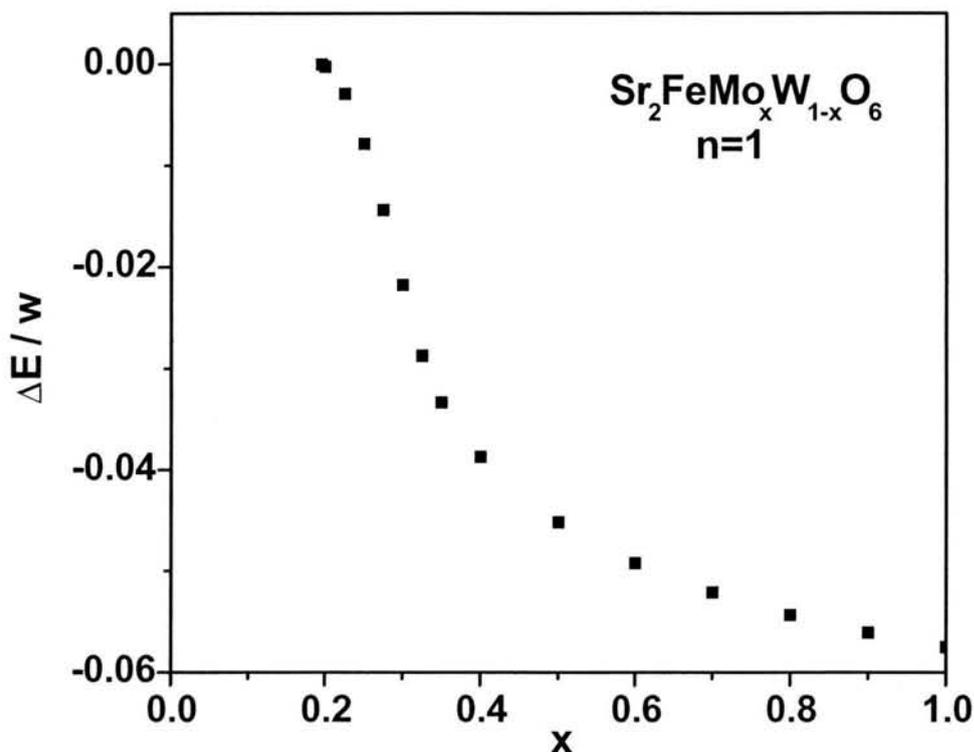


Figura 5.10: Diferencia de energía ΔE entre las fases ferromagnética y antiferromagnética *vs.* la concentración, en el caso $n = 1$, para el $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$.

por átomo de Fe generando $Fe^{2.5+}$ como ocurría previamente. La valencia del Fe se transformará de nuevo en Fe^{2+} por debajo de $x = 1/6$. Este escenario difiere del escenario de transición de valencia propuesto por Nakagawa *et al.* [56], asumiendo que el Fe^{3+} para $x > x_c$ se transforma en Fe^{2+} por debajo de x_c . Por otro lado, asumiendo que no hay transición de valencia en la concentración crítica, Kobayashi *et al.* [9] visualizan al sistema como una mezcla inhomogénea de $Sr_2Fe^{3+}Mo^{5+}O_6$ con $Sr_2Fe^{2+}W^{6+}O_6$, manteniéndose el Mo en la valencia 5+ y el W en la valencia 6+ con la presencia de Fe con las valencias 2+ y 3+. Este punto de vista se encuentra en clara contradicción con el carácter de valencia intermedia del Fe en el compuesto Sr_2FeMoO_6 . En este trabajo no se ha considerado la posibilidad de tener una mezcla de dos diferentes fases. S. Ray *et al.* [8] interpretaron sus resultados en términos de una imagen intermedia con dos fases que tienen diferentes concentraciones de W , sin embargo, cada fase también tiene Fe^{3+} o Fe^{2+} dependiendo de que la concentración

sea mayor o menor que 0.3.

Como se mencionó antes, una interacción de superintercambio antiferromagnético entre los espines localizados de Fe puede modificar la concentración crítica. Y se puede estimar la contribución de la interacción magnética de manera simple. La estructura magnética se ha reportado recientemente [62] y consiste de planos de Fe ferromagnéticos alternados (111) acoplados antiferromagnéticamente. Cada átomo de Mo tiene el mismo número espines de Fe , hacia arriba y hacia abajo, como vecinos cercanos; en la aproximación hecha esto significa que hay $z/2$. Así que uno obtiene las mismas funciones de Green para el estado antiferromagnético que para el estado paramagnético. La diferencia de la energía electrónica entre los estados ferromagnético y antiferromagnético se muestra en la Fig. 5.10. La energía magnética E_M resultante de la interacción de superintercambio puede ser estimada a partir de la temperatura de Néel $T_N = 37K$ para el Sr_2FeWO_6 , $E_M \sim -T_N$. El ancho de banda para $Fe-Mo$ se obtiene de la $T_c/w \approx 0.1$ para $\Delta = 0$, obteniéndose que $E_M/w \approx 8 \times 10^{-3}$. Esto empuja la concentración crítica para la transición ferro-antiferro hacia $x_c \sim 0.25$ [63], un valor aún más cercano que antes a la concentración crítica experimental.

Finalmente, determinamos la valencia de los iones de Fe y Mo , como función de la energía de transferencia, para los estados ferromagnético y paramagnético (Fig. 5.11).

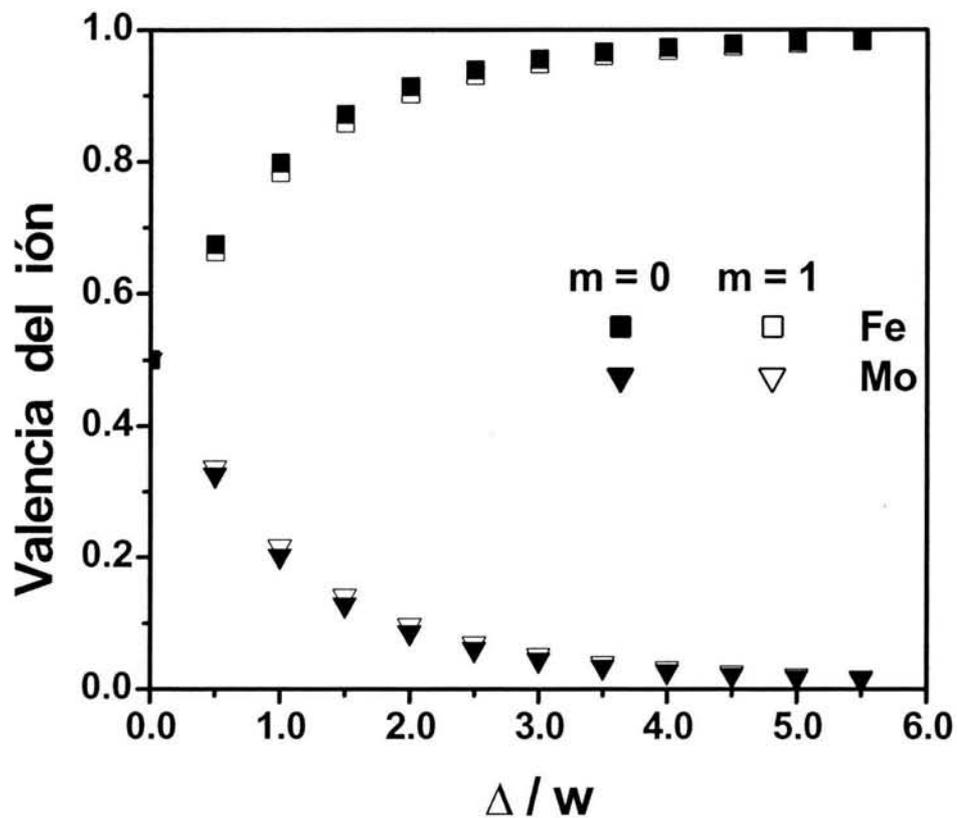


Figura 5.11: Valencia de los iones de *Fe* y *Mo*, como función de la energía de transferencia (Δ), para los estados ferromagnético y paramagnético.

5.3 Sistema $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ desordenado

En las secciones previas se mostró como evoluciona la DOS, como función de la energía de transferencia Δ , en el sistema Sr_2FeMoO_6 ; o bien como función de la cantidad de Mo que es reemplazado por W : x . En ambas circunstancias se consideró que existía orden en la disposición de los sitios en que se ubicaban los átomos de Fe y aquellos donde podía haber átomos de Mo o bien de W ; pero el orden es importante en la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 [64, 65, 66], tanto en ese compuesto como en el $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ la propiedades físicas sufren los efectos del desorden. Por este motivo, se presenta el comportamiento de la DOS para el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, una vez que se ha introducido el desorden, en nuestro modelo, en los sitios en que se ubican el Mo o W . En última instancia, la posibilidad de extender este modelo a otros sistemas que presentan CMR es parte de los objetivos.

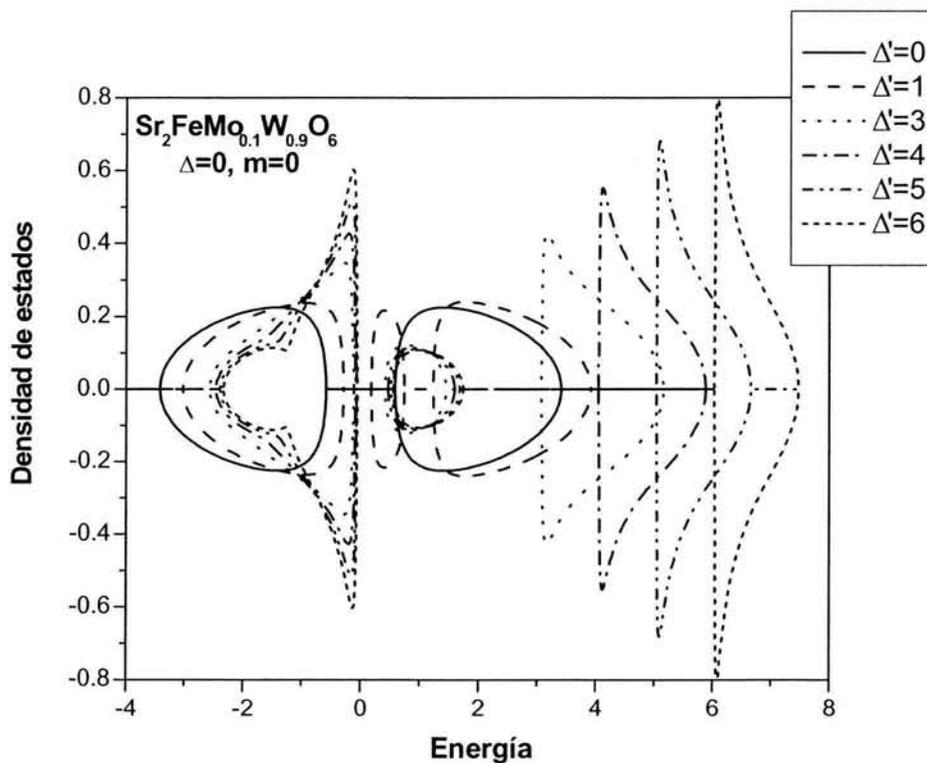


Figura 5.12: Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.1}W_{0.9}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W .

En el caso ordenado se reprodujo el rápido decremento que sufre la magnetización de saturación en la región en que el llenado de las bandas es grande, y que está relacionado con la transición del compuesto al estado aislante. Para el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ encontramos que la fase ferromagnética se va suprimiendo conforme decrece el contenido de Mo en el compuesto; además, mostramos la reducción de T_c al aumentar el reemplazo del Mo con W . Para el caso paramagnético se reprodujo la brecha entre bandas y se discutió su evolución como función de m y Δ . En la Fig. 5.1 se mostró la DOS del Sr_2FeMoO_6 en el estado paramagnético, mientras que en la Fig. 5.7 aparece la correspondiente al $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ ordenado. Cuando se introducen en el modelo las modificaciones necesarias para estudiar el comportamiento de las densidades de estados del compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, asumiendo la posibilidad de que exista desorden en los sitios en que se ha colocado a los átomos de Mo y W , cada uno de estos sitios se caracterizará por una energía de transferencia diferente, Δ y Δ' , respectivamente.

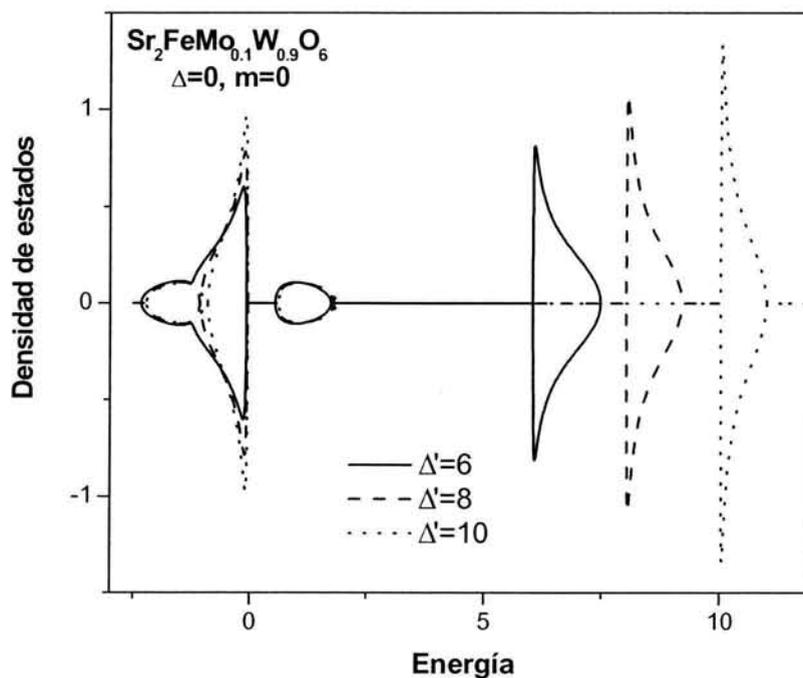


Figura 5.13: Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.1}W_{0.9}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W para diferentes valores $\Delta' \leq 10$.

Como se muestra en la Fig. 5.12, la banda superior de la densidad de estados comienza a moverse hacia energías mayores cuando incrementa el valor de la energía de transferencia Δ' entre los sitios de Fe y W . Simultáneamente, la banda intermedia que apareció al introducir el desorden, se reduce y se hace mas redonda (Figs. 5.12 y 5.13), teniendo un peso espectral que va como x , (*i.e.*, como la fracción de Mo presente en el compuesto). Mientras tanto, para la banda inferior puede verse que al aumentar el valor de Δ' se va separando una nueva banda, similar a la que resultó de la reducción de la banda intermedia. Más aún, el peso espectral de esta nueva banda (inferior) también va como x . La gráfica de la Fig. 5.12 corresponde al caso en que $x = 0.1$, $\Delta = 0$ y $m = 0$. Una vez que se separan las dos bandas que surgen de la banda inferior, habiendo quedado con un peso espectral x la que queda a la izquierda, la segunda banda que surgió se va adelgazando y tendiendo a $E = 0$ para Δ' muy grande. Indistintamente, para todos los casos (*i.e.*, Δ' diferente) el peso total de las bandas es de 1 para el espín hacia arriba y de 1 para el espín hacia abajo.

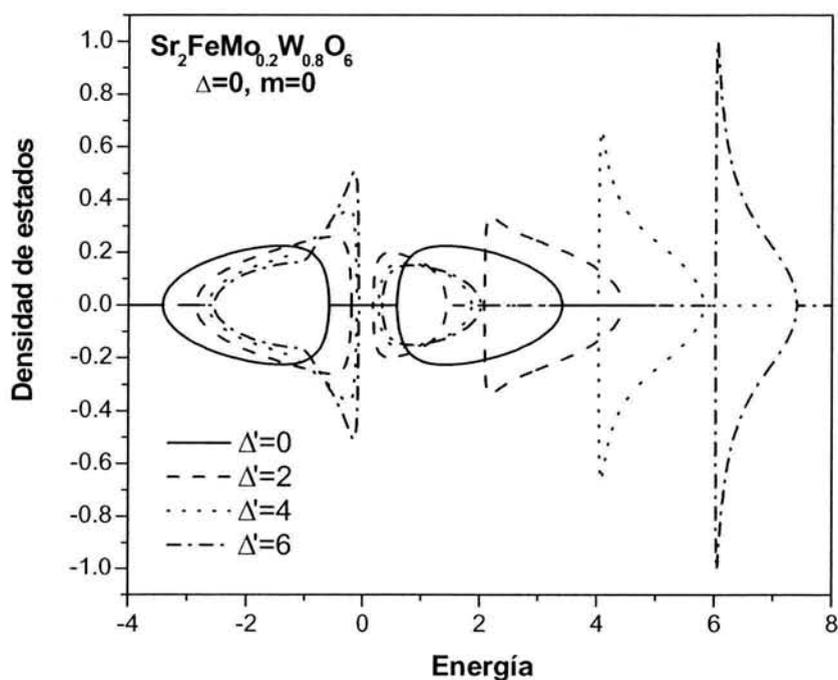


Figura 5.14: Variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.2}W_{0.8}O_6$ cuando modificamos la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W .

De manera similar a lo que ocurre en el caso en que $x = 0.1$, para $Sr_2FeMo_{0.2}W_{0.8}O_6$ (con $\Delta = 0$, $m = 0$, $x = 0.2$) se tienen densidades de estados que modifican sus bandas al incrementar el valor de Δ' . La banda derecha comienza a moverse hacia energías mayores conforme Δ' crece (Figs. 5.14 y 5.15); mientras que la banda intermedia se reduce y se hace mas redonda. Nuevamente, el peso espectral de esta última es de x , igual al peso espectral de la banda inferior que aparece cuando la banda izquierda original se divide en dos bandas.

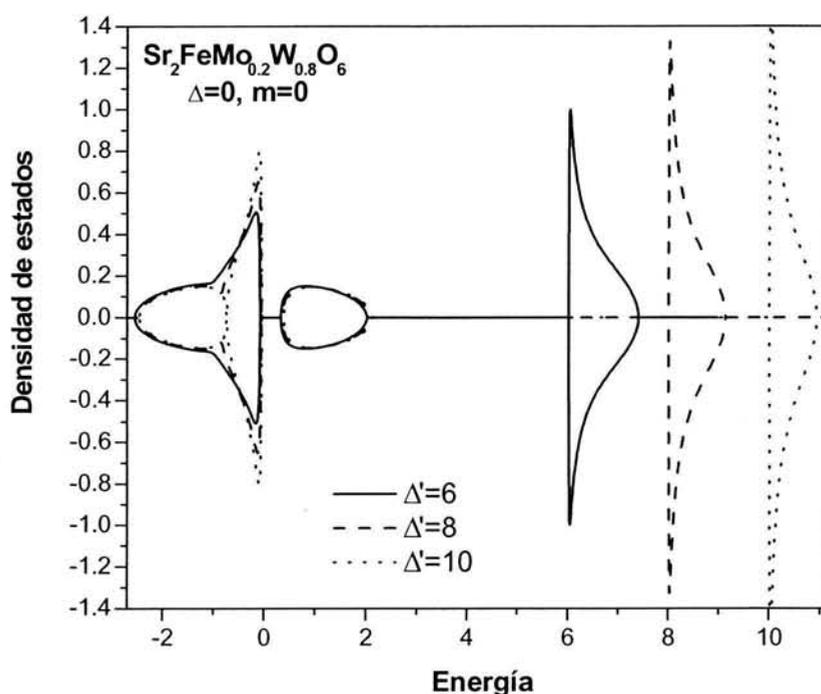


Figura 5.15: Variación de la DOS para el compuesto $Sr_2FeMo_{0.2}W_{0.8}O_6$ con diferentes valores de Δ' .

Al modificar la energía de transferencia (Δ') correspondiente a los sitios en que se encuentran los átomos de W , para diferentes valores $\Delta' \gg \Delta$, la variación de la densidad de estados para el compuesto $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ es tal que respalda la suposición inicial en nuestro modelo: asumimos que la energía de transferencia asociada al W , en el caso ordenado, era tan grande que podía omitirse la existencia de esa posibilidad [67], obteniendo las densidades de estados presentadas en la primera sección de este capítulo. Sin embargo, la gran correlación existente en estos compuestos hace necesario un trabajo mucho más extenso; si bien el orden ferrimagnético entre las sub-redes

de *Fe* y *Mo* está respaldado por diversas medidas de magnetización y de difracción de neutrones [68], mientras que los resultados de espectroscopías ópticas respaldan la estructura electrónica [69, 70], también juega un papel importante la magnetorresistencia intergranular en las muestras policristalinas [71]. El estudio del papel que juega el desorden, en la modificación de las propiedades físicas, proporcionará elementos que permitan definir la manera en que actúan los diversos mecanismos que compiten en estas estructuras [72, 73, 74, 75].

Capítulo 6

Conclusiones

El estudio de la materia condensada, y de los materiales en general, se hace con un objetivo muy claro: entender el comportamiento de la materia para utilizar sus propiedades de la mejor manera posible. Con esta idea, en esta tesis hemos estudiado las propiedades electrónicas y magnéticas de materiales con estructura de doble perovskita, dentro de un modelo simple del tipo de amarre fuerte. Para realizar nuestro estudio hemos utilizado la técnica de las funciones de Green y el método de la expansión de perturbaciones renormalizadas (RPE); mismos que nos permiten analizar de forma sencilla las propiedades electrónicas y magnéticas de los sistemas Sr_2FeMO_6 ($M = Mo, W$), tanto para el caso ordenado como el desordenado. Así mismo, hemos podido observar que los resultados de nuestro estudio se comparan bastante bien con los resultados experimentales. Las principales conclusiones de nuestro trabajo son:

1. Se presenta un modelo simple que nos permite estudiar sistemas con estructura de doble perovskita, basado en el acoplamiento de Hund, en el que los espines mayoritarios del $Fe - 3d^5$ están fuertemente localizados e interactúan antiferromagnéticamente con los electrones itinerantes del metal M .

2. En nuestro estudio se observa que a través del mecanismo de doble intercambio y la energía cinética de los electrones de conducción, se favorece el estado base ferromagnético de los espines del Fe , dando lugar a lo que se conoce como estado base ferrimagnético en el caso ordenado.

3. Se muestra la importancia que tiene la energía de transferencia de carga, tanto en la temperatura de Curie como en el llenado de las bandas.

4. Se calcula la temperatura de Curie (T_c) y se estudia su comportamiento en función del número de electrones de conducción, obteniendo que esta es máxima para el intervalo del llenado de la banda $n \in [0.5, 1.0]$. Así mismo, el estudio de la T_c en función de la diferencia de energías entre el Fe y el metal, nos muestra que el máximo se encuentra para pequeñas energías de transferencia de carga entre los dos iones metálicos.

5. Se reprodujo el estado ferromagnético del Sr_2FeMoO_6 y se pudo obtener el comportamiento general de la transición magnética observada experimentalmente

para compuestos como el $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$.

6. Sin embargo, se ha conservado el carácter semi-metálico para los casos en que el llenado de las bandas llega hasta $n \sim 2$. La comparación con las tendencias en una variedad de sistemas, indica que el aumento de T_c con el incremento de electrones, como en el $(Sr, La)_2FeMoO_6$, no puede ser solamente el efecto de aumentar el número de portadores.

7. Se encuentra que los compuestos $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$ con estructura de doble perovskita tienen una transición de un metal ferromagnético hacia un aislante anti-ferromagnético cuando x disminuye. En general se reproduce el comportamiento de la transición magnética observada experimentalmente.

Las perspectivas de este trabajo apuntan hacia la aplicación de las técnicas y métodos aquí empleados, tanto como la experiencia adquirida, para entender los nuevos materiales que presentan magnetorresistencia colosal. Describiendo adecuadamente a toda la familia de compuestos $Sr_2FeMo_xW_{1-x}O_6$, y no solamente a uno de los extremos [76], el modelo presentado tiene una ventaja inmediata que redundará en optimizar la estrategia a seguir para incrementar la T_c [77, 78] de los materiales con CMR.

Apéndice A

Funciones de Green

A.1 Funciones de Green

Diversos problemas físicos pueden reducirse a una ecuación diferencial lineal de segundo orden, del tipo

$$A(x)\phi''(x) + B(x)\phi'(x) + C(x)\phi(x) = D(x), \quad (\text{A.1})$$

que normalmente es escrita en la forma

$$\phi'' + q(x)\phi' + r(x)\phi = f(x). \quad (\text{A.2})$$

Para esta última ecuación hay que asumir que las funciones $q(x)$, $r(x)$ y $f(x)$ son analíticas en la región de interés, mientras que $A(x) \neq 0$ en la Ec. (A.1).

Si en el caso homogéneo ($f(x) = 0$) de la Ec. (A.2) existen dos soluciones $\phi_1(x)$ y $\phi_2(x)$, tendremos que para la ecuación diferencial (u operador diferencial)

$$L[\phi] = \phi'' + q(x)\phi' + r(x)\phi \quad (\text{A.3})$$

definida en el intervalo $\alpha < x < \beta$, cualquier combinación lineal de las mismas también será una solución: $\phi = c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x)$. Más aún, la pareja de soluciones mencionadas pueden constituir un conjunto fundamental de soluciones a la ecuación diferencial $L[\phi] = 0$ si cualquiera de sus soluciones puede ser escrita como una combinación lineal de $\phi_1(x)$ y $\phi_2(x)$. Esto último requerirá que el wronskiano ($W[\phi_1(x), \phi_2(x)]$) de $\phi_1(x)$ y $\phi_2(x)$ sea diferente de cero: $W(\phi_1, \phi_2) = \phi_1\phi_2' - \phi_1'\phi_2 \neq 0$. Pero siendo ϕ_1 y ϕ_2 continuas sobre el intervalo abierto mencionado, el wronskiano es idénticamente cero, o nunca se anula, en el mismo. Si consideramos la ecuación no homogénea, entonces la solución general será la suma de una solución particular de la misma y la solución general de la ecuación homogénea (la solución complementaria).

Si bien muchas de las ecuaciones lineales de segundo orden tienen soluciones en términos de funciones algebraicas, trigonométricas o logarítmicas, para otras tantas

esto no ocurre. Sin embargo, es posible obtener una representación de las soluciones de estas últimas en términos de una serie de potencias. Si q , r y f en la Ec. (A.2) son analíticas en algún punto $x = a$, entonces la solución, si es que existe, deberá ser analítica en ese punto. De hecho, la solución tendrá primera y segunda derivada en alguna vecindad de $x = a$, de forma que la solución podrá expresarse en términos de una serie de Taylor o una serie de Maclaurin.

Por otra parte, cualquier ecuación diferencial lineal no homogénea y de segundo orden (Ec. (A.1)), puede escribirse en la forma de los problemas de Sturm-Liouville. Estos últimos consisten en una ecuación diferencial del tipo

$$[A(x)\phi']' - B(x)\phi + \lambda C(x)\phi = 0 \quad (\text{A.4})$$

sobre un intervalo $0 < x < 1$, que debe satisfacer las condiciones a la frontera

$$\alpha_1\phi(0) - \alpha_2\phi'(0) = 0 \quad \beta_1\phi(1) + \beta_2\phi'(1) = 0. \quad (\text{A.5})$$

Aunque la Ec. (A.4) puede presentarse de diversas maneras, la diferencia puede eliminarse con una transformación de variables. Sin embargo, todos estos problemas pueden concebirse como parte de un tipo más general: los problemas de valores propios. De hecho, el problema de Sturm-Liouville y el sistema

$$\mathbf{Ax} = \lambda\mathbf{x} \quad (\text{A.6})$$

tienen muchas propiedades comunes; aunque surgen de maneras diferentes, ambos son objeto de estudio en la teoría de los operadores lineales.

Generalizando la propiedad de superposición de las soluciones a las ecuaciones diferenciales lineales homogéneas, es posible combinar cualquier número de soluciones particulares para obtener una solución nueva: $\sum_{n=1}^{\infty} c_n\phi_n$.

Partiendo de las consideraciones anteriores, las funciones de Green pueden definirse como las soluciones a las ecuaciones diferenciales inhomogéneas (A.2) [79]-[86], en el intervalo $\alpha < x < \beta$, sujetas a las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} u\phi(\alpha) - u'\phi'(\alpha) &= 0 \\ v\phi(\beta) + v'\phi'(\beta) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

De hecho, el operador $L(x)$ en la ecuación diferencial lineal $L(x)\phi(x) = f(x)$ debe ser autoadjunto; y la solución deberá ser del tipo $L^{-1}(x)f(x) = \phi(x)$, donde $L^{-1}(x)$ es un operador integral tal que

$$\phi(x) = \int_{\alpha}^{\beta} G(x, z)f(z)dz. \quad (\text{A.8})$$

$G(x, z)$ es la función de Green asociada al operador diferencial $L(x)$, depende de dos puntos (x, z) y en ese sentido puede pensarse como una función de influencia, ya que el hecho de que la integral se evalúe de α a β refleja la causalidad.

Por otro lado, la solución general para una ecuación lineal inhomogénea tiene la forma

$$\phi(x) = \phi_p(x) + \phi_c(x), \quad (\text{A.9})$$

donde $\phi_p(t)$ es una solución particular de la ecuación inhomogénea, mientras que $\phi_c(t)$ es la solución general de la ecuación homogénea correspondiente. Considerando que la ecuación homogénea tiene dos y solo dos soluciones linealmente independientes (p.ej. $\phi_1(x)$ y $\phi_2(x)$), cuyo Wronskiano será diferente de cero, en la solución a la Ec. (A.2) se tendrá que

$$G(x, z) = \begin{cases} \frac{\phi_1(z)\phi_2(x)}{W(z)}, & \alpha < z \leq x \\ \frac{\phi_1(x)\phi_2(z)}{W(z)}, & x \leq z < \beta \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

A.2 Funciones de Green independientes del tiempo

Las soluciones de la ecuación diferencial inhomogénea del tipo

$$[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{A.11})$$

sujetas a algunas condiciones a la frontera para los vectores \mathbf{r} o \mathbf{r}' que se encuentran en la superficie del dominio de \mathbf{r} y \mathbf{r}' , constituyen una posibilidad para definir a las funciones de Green. En la expresión anterior $z = \lambda + is$ mientras que $L(\mathbf{r})$ es un operador diferencial hermitiano, lineal e independiente del tiempo, que tiene un conjunto completo de funciones propias $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ que pueden asumirse, sin perder generalidad, como ortonormales. Cada una de las funciones en $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ deberán satisfacer las mismas condiciones a la frontera que satisfaga G , el operador de Green.

Empleando la notación de Dirac, pueden escribirse las condiciones sobre G , L y las $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ como:

$$(z - L)G(z) = \mathbf{1} \quad (\text{A.12})$$

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (\text{A.13})$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{A.14})$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \mathbf{I}. \quad (\text{A.15})$$

Si todos los valores propios de $z - L$ son diferentes de cero, entonces es posible resolver la Ec. (A.12) como

$$G(z) = \frac{\mathbf{I}}{z - L} \quad (\text{A.16})$$

donde

$$G(z) = \frac{1}{z-L} \sum_n |\phi_n \rangle \langle \phi_n| = \sum_n \frac{1}{z-L} |\phi_n \rangle \langle \phi_n| = \sum_n \frac{|\phi_n \rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (\text{A.17})$$

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n \rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dn \frac{|\phi_n \rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n}, \quad (\text{A.18})$$

considerando la posibilidad de que el conjunto de funciones propias sea discreto y/o continuo. Si la parte imaginaria de z es distinta de cero, la función de Green será analítica en el plano complejo z , excepto en los puntos del eje real correspondientes a los valores propios de L , pues $z \neq \{\lambda_n\}$. Así que los polos de $G(z)$ nos indicarán los valores propios discretos de L . En el caso $z = \lambda$ ($\lambda = \text{Re}(z)$), donde λ pertenece al espectro continuo de L , G no está bien definida y se puede encontrar mediante un proceso límite, definiendo:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \lim_{\text{Im}(z) \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda \pm i \text{Im}(z)). \quad (\text{A.19})$$

Utilizando la identidad $\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x)$ ($P\left(\frac{1}{x}\right)$ es la parte principal de $\frac{1}{x}$, igual a cero para $x = 0$ e igual a $\frac{1}{x}$ para $x \neq 0$) y la Ec. (A.18), se puede expresar la discontinuidad

$$\check{G}(\lambda) = G^+(\lambda) - G^-(\lambda) \quad (\text{A.20})$$

como

$$\check{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') - 2\pi i \int \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') dn. \quad (\text{A.21})$$

De la Ec. (A.18), junto con la identidad mencionada anteriormente, se pueden encontrar los elementos diagonales de matriz como:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}). \quad (\text{A.22})$$

Considerando que las funciones propias de L son ortonormales, al integrar la Ec. (A.22) sobre r se encuentra que

$$\text{Tr} G^\pm(\lambda) = P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n), \quad (\text{A.23})$$

donde $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$ es la densidad de estados en λ y

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) \equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}). \quad (\text{A.24})$$

es la densidad de estados por unidad de volumen. Empleando la Ec. (A.22) se obtiene:

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda). \quad (\text{A.25})$$

Si reemplazamos L con el hamiltoniano H y λ con E , lo anterior puede aplicarse directamente a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula:

$$(E - H(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.26})$$

La función de Green correspondiente se obtendrá de la Ec. (A.11):

$$(E - H(\mathbf{r})) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.27})$$

y deberá satisfacer las mismas condiciones a la frontera que la función $\psi(\mathbf{r})$. Algunas de las características importantes de las funciones de Green, según lo analizado previamente, serán:

(1) los polos de la función de Green coinciden con las energías propias del hamiltoniano H ,

(2) el residuo en cada polo E_n de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ es igual a $\sum_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}')$ donde la suma se hace sobre los estados propios degenerados (f_n) correspondientes a la energía propia discreta E_n ,

(3) la degeneración f_n puede ser encontrada como $f_n = \int dr \text{Re } s \{G(r, r; E_n)\} = \text{Tr} \{\text{Re } s \{G(E_n)\}\}$, para un estado propio no degenerado $f_n = 1$ y entonces, $\phi_n(r) \phi_n^*(r') = \text{Re } s \{G(r, r'; E_n)\}$, de donde se deduce que $|\phi_n(r)| = (\text{Re } s \{G(r, r; E_n)\})^{\frac{1}{2}}$,

(4) los cortes de $G(z)$ sobre el eje real z coinciden con el espectro continuo de H ,

(5) la densidad de estados por unidad de volumen es $\rho(r; E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^{\pm}(r, r; E)$

y

(6) la densidad de estados es $N(E) = \int dr \rho(r; E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Tr} \{\text{Im} G^{\pm}(E)\}$.

Bibliografía

- [1] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [2] D. D. Awschalom, M. E. Flatté, N. Samarth, *Sci. Am. Lat.*, Agosto, (2002).
- [3] M. B. Salamon, M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [4] A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 8171 (1997).
- [5] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [6] D. Page, *Electronics Now*, Dic., 13 (1999).
- [7] Z. Fang, K. Terakura and J. Kanamori, *Phys. Rev. B* **63**, 180407(R) (2001).
- [8] S. Ray, A. Kumar, S. Majumdar, E. V. Sampathkumaran and D. D. Sarma, *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, 607 (2001).
- [9] K. I. Kobayashi, T. Okuda, Y. Tomioka, T. Kimura and Y. Tokura, *J. Magn. Magn. Mater.* **218**, 17 (2000).
- [10] P. W. Anderson, *Science* **177**, 393 (1972).
- [11] Adrian P. Sutton, *Electronic structure of materials*, Oxford University Press, New York (1993), pp.132-171.
- [12] D. G. Pettifor, *Bonding and structure of molecules and solids*, Oxford University Press, New York (1995), pp.31-35.
- [13] P. V. Pávlov, A. F. Jojlov, *Física del estado sólido*, Mir, Moscú (1987), pp. 235-304.
- [14] J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, Limusa, México (1991), pp. 231-279.
- [15] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Saunders college publishing, USA (1976), pp.175-190.

- [16] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge Univ. Press, (1979).
- [17] S. Inawashiro, S. Katsura, Y. Abe, J. Math. Phys. **14**, 560 (1973).
- [18] G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev. **96**, 1208 (1954).
- [19] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, USA (1986), pp.395-409.
- [20] G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **16**, 337 (1950); J. H. van Santen and G. H. Jonker, Physica **16**, 599 (1950); G. H. Jonker, Physica **22**, 707 (1956); G. H. Jonker and J. H. van Santen, Physica **19**, 120 (1953).
- [21] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [22] A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [23] R. Allub and B. Alascio, Phys. Rev. B **55**, 14113 (1997).
- [24] Priya Mahadevan, N. Shanti and D. D. Sarma, J. Phys. Condens. Matter **9**, 3129 (1997).
- [25] J. Fontcuberta, V. Laukhin and X. Obradors, Phys. Rev. B **60**, 6266 (1999).
- [26] C. D. Batista, J. Eroles, M. Avignon, B. Alascio, Phys. Rev. B **62**, 15047 (2000).
- [27] T. A. Kaplan and S. D. Mahanti (*Eds.*), *Physics of manganites*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- [28] Anthony R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, (1984), pp.204-207, 693.
- [29] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi and Y. Tokura, Phys.Rev. B **61**, 422 (2000).
- [30] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray and A. Kumar, Phys. Rev. Lett. **85**, 2549 (2000).
- [31] T. Saitoh, M. Nakatake and A. Kakizaki, Phys. Rev. B **66**, 035112 (2002).
- [32] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, Phys.Rev. B **59**, 11159 (1999).
- [33] J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **37**, 1415 (1966).
- [34] F. S. Galasso, F. C. Douglas and R. J. Kasper, J. Chem. Phys. **44**, 1672 (1966).

- [35] H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Japan. **68**, 2890 (1999).
- [36] B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran and J. Garcia, Solid State Commun. **110**, 435 (1999).
- [37] Y. Tokura, Phys. Today, July, 50 (2003).
- [38] Y. Tokura (*Ed.*), *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science Publishers, Singapore, 2000.
- [39] E. Dagotto, *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 136, Springer, Berlin.
- [40] H. Q. Yin, J.-S. Zhou, R. Dass, J.-S. Zhou, J. T. McDevitt and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **87**, 6761 (2000).
- [41] S. Ray, A. Kumar, D. D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro and N. Zema, Phys. Rev. Lett. **87**, 097204 (2001).
- [42] E.N. Economou, in: P. Fulde (Ed.), Appendix B in *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 7, Springer, Berlin, 1979.
- [43] E. Vallejo, *Correlación electrónica en sistemas diluidos*, Tesis de maestría, U.N.A.M. (2002).
- [44] E. Vallejo and O. Navarro, Phys. Rev. B **67**, 193105 (2003); E. Vallejo, O. Navarro, J. Non-cryst. Sol. **329**, 131 (2003).
- [45] R. Allub, O. Navarro, M. Avignon and B. Alascio, Physica B **320**, 13 (2002).
- [46] A. G. Kurosch, *Curso de álgebra superior*, Mir, URSS (1977), pp. 237-243.
- [47] T. Vicsek, Nature **418**,131 (2002).
- [48] R. B. Laughlin and D. Pines, PNAS **97**, 28 (2000).
- [49] Shang-Keng Ma, *Statistical mechanics*, World Scientific, Philadelphia (1985), pp. 277-281.
- [50] T. Saha-Dasgupta, D. D. Sarma, Phys. Rev. B **64**, 064408 (2001).
- [51] Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Phys. Rev. B **62**, 14224 (2000).
- [52] A. Chattopadhyay and A.J. Millis, Phys.Rev. B **64**, 024424 (2001).

- [53] J. Navarro, C. Frontera, Ll. Balcells, B. Martinez and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **64**, 092411 (2001).
- [54] J. Navarro, J. Nogués, J. S. Muñoz and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B **67**, 174416 (2003).
- [55] T. Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan **24**, 806 (1968)
- [56] T. Nakagawa, K. Yoshida and S. Nomura, J. Phys. Soc. Japan **27**, 880 (1969)
- [57] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, Phys. Rev. B (enviado).
- [58] H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama, Y. Nishihara, Physica B 281&282, 518 (2000).
- [59] H. Kawanaka, I. Hase, S. Toyama, Y. Nishihara, Physica B 284-288, 1428 (2000).
- [60] J. Linden, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi and T. Pietari, Appl. Phys. Lett. **76**, 2925 (2000).
- [61] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D. E. Brown, X. Xiong, S. Kolesnik, J. D. Jorgensen and C. W. Kimball, Phys. Rev. B **62**, 14197 (2000).
- [62] A. K. Azad, S.-G. Eriksson, A. Møllergaard, S. A. Ivanov, J. Eriksen, H. Rundlöf, Materials Res. Bull. **37**, 1797 (2002).
- [63] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, J. Mag. Mag. Mater. **272-276**, 1774 (2004).
- [64] D. D. Sarma, E.V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini and T. N. Guru Row, Solid State Commun. **114**, 465 (2000).
- [65] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **75**, 537 (1999).
- [66] M. Garcia-Hernandez, J. L. Martinez, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais and J. A. Alonso, Phys. Rev. Lett. **86**, 2443 (2001).
- [67] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, Solid State Commun. (en preparación).
- [68] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García and J. M. De Teresa, J. Phys.: Condens. Matter. **12**, 8295 (2000).
- [69] Y. Moritomo, Sh. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Phys. Rev. B **61**, R7827 (2000).

- [70] J. M. Greneche, M. Venkatesan, R. Suryanarayanan and J. D. M. Coey, *Phys. Rev. B* **63**, 174403 (2001).
- [71] T. H. Kim, M. Uehara and S-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1737 (1999).
- [72] D. I. Golosov, M. R. Norman, K. Levin, *J. Appl. Phys.* **83**, 7360 (1998).
- [73] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002).
- [74] J. H. Park, S. K. Kwon and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **65**, 174401 (2002).
- [75] I. V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **65**, 144446 (2002).
- [76] S. Di Matteo, G. Jackeli and N. B. Perkins, *Phys. Rev. B* **67**, 184427 (2003).
- [77] J. Fontcuberta, *et al*, *J. Mag. Mag. Mater.* **242-245**, 98 (2002).
- [78] N. Mannella, *et al*, (para ser publicado).
- [79] G. Barton, *Elements of Green's Functions and Propagation: Potentials, Diffusion and Waves*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [80] G. Rickayzen, *Green's functions and condensed matter*, Academic Press Inc., London, 1980.
- [81] S.J. Farlow, *Partial differential equations for scientists and engineers*, Dover, New York, 1993.
- [82] D.L. Powers, *Boundary value problems*, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, 1987.
- [83] W.E. Boyce, R.C. DiPrima, *Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera*, tercera edición, Limusa, México, 1985.
- [84] R. Courant, D. Hilbert, *Methods of mathematical physics*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [85] E. Butkov, *Mathematical physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1968.
- [86] I. Stakgold, *Green's functions and boundary value problems*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1998.