

00378



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

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

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA  
MAGNETORRESISTENCIA INTRÍNSECA  
EN  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**P R E S E N T A:**

**FÍSICO MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ CRUZ**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. PABLO DE LA MORA Y PALOMAR ASKINASY**



**MÉXICO, D. F.**

**MAYO DE 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 DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Miguel Ángel Hernández  
CID 7

FECHA: 3 Nov de 2009

FIRMA: PA. [Signature]  
María Guadalupe López García

A través de estas líneas quiero agradecer a CONACYT por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de maestría en el Instituto de Investigación en Materiales para obtener el grado de Maestro.

Al Dr. Pablo de la Mora, Dr. Gustavo Tavizón y Dr. Alejandro Kunold por la asesoría otorgada.

## Indice

<b>Contenido</b>	<b>Pág</b>
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo I “Magnetorresistencia en Perovskita”</b>	7
Introducción	9
La magnetorresistencia en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	10
Posible origen de la magnetorresistencia colosal	13
La magnetorresistencia en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	15
Referencias	21
<b>Capítulo II “Teoría y Métodos Computacionales”</b>	25
Teoría de funcionales de la densidad	27
Aproximación gradiente generalizado (AGG)	29
Ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW)	33
Programa WIEN	35
Conductividad Eléctrica	36
Referencias	38
<b>Capítulo III “La Perovskita Doble <math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6</math>”</b>	41
Introducción	43
La estructura cristalina de la familia $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$	45
Cálculo de la estructura electrónica del $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	46
Cálculo de la estructura electrónica con momento magnético fijo	54
Cálculo de la conductividad eléctrica	61
Discusión de resultados	65
Referencias	71
<b>Conclusiones</b>	75

<b>Apéndice</b>	77
Introducción a magnetorresistencia gigante	77
Oscilación de la interacción de intercambio	78
Cálculo de la interacción de intercambio entre las monocapas magnéticas en la estructura Fe/Cu/Fe, con el programa WIEN2k	80
Referencias	81

## Introducción

La presente tesis incursiona en materiales magnetorresistivos, dada la importancia que tienen el guardar grandes cantidades de información en forma magnética, ya sea; en cintas, discos flexibles (portátil) y discos duros de computadoras, así como de dispositivos electrónicos de magnetotransporte; además, los mecanismos electrónicos que dan origen a estos efectos son de gran interés en la investigación básica. Los efectos magnéticos se hacen importantes no sólo en estos materiales magnetorresistivos, sino también en los materiales llamados superconductores, que aunque no son de la misma naturaleza, el estudio de ellos permite generar nuevas herramientas o técnicas de estudio que podrían ser aplicables a otros materiales.

En las dos últimas décadas han aparecido materiales magnetorresistivos llamados algunos gigantes (MRG) y otros colosales (MRC), la diferencia radica en primer lugar, en el orden del cambio de la resistencia, y en segundo lugar la fenomenología es totalmente diferente, el primero se debe al hecho de que los materiales magnetorresistivos gigantes están constituidos básicamente por dos capas de un material magnético (Fe, Co, Mn) separadas por un metal (Cu). Cuando las capas magnéticas están acopladas de forma paralela (antiferromagnetismo entre las capas) la resistencia es mayor que cuando están acopladas de forma paralela (ferromagnetismo entre las capas), la alineación del momento magnético de una capa con la otra se logra aplicando un campo magnético del orden de gauss; además existe oscilación en la interacción de intercambio que depende, principalmente del grosor de la capa no magnética, la oscilación es explicada por el modelo RKKY. En el segundo material, el llamado magnetorresistivo colosal, existen por lo menos tres teorías que intentan explicar el comportamiento sin lograrlo en su totalidad, lo que es claro es que el material presenta estructura cristalina de tipo perovskita, en particular en el material  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  al variar la concentración de Ca y La (x), la configuración electrónica del Mn se modifica, quedando los sitios ocupados por  $\text{Mn}^{+4}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  en forma alternada,

cuya interacción es la causa del fenómeno magnetorresistivo. El Capítulo I contiene una breve reseña de los materiales magnetorresistivos colosales.

El trabajo de tesis de maestría inicia intentado determinar la oscilación de la interacción de intercambio del arreglo de tricapas Fe/Cu/Fe en orientación (100), el cual se lleva a cabo durante la estancia de investigación, como materia curricular de la maestría, con el Dr. Pablo de la Mora en la Facultad de Ciencias, UNAM. En la estancia de investigación se aprendió a usar el programa computacional WIEN2k el cual calcula la estructura electrónica de sólidos y está basado en la teoría de funcionales de la densidad (TFD), aplicando el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) con la aproximación a potencial completo (FP). Con dicho programa se construyó la estructura de tricapas, variando el grosor de las capas no magnéticas desde una monocapa de átomos hasta cinco, las cuales se construyeron con ordenamiento ferromagnético y luego con antiferromagnético entre las capas magnéticas, para determinar el parámetro de intercambio entre las capas y entonces buscar la oscilación. Lamentablemente no fue posible observar la oscilación del acoplamiento. Este trabajo se encuentra descrito brevemente en el Apéndice, precedido por una breve introducción a los materiales magnetorresistivos gigantes. Dado el resultado anterior, se buscó otra posibilidad de estudio de estos materiales.

Un inconveniente que presenta la aplicación de los materiales magnetorresistivos colosales es el hecho de que los campos magnéticos necesarios son grandes, del orden de algunos Teslas, además las temperaturas de operación son bajas. En 1998 Pickett predijo que la familia de los materiales  $A_2B'B''O_6$ , los cuales tienen estructura cristalina de perovskita doble, (con A alcalino y las B's algún material de transición) presentan ferromagnetismo y conducción metálica en un tipo de espín mientras que en el otro es un aislante, a estos materiales se les ha llamado de carácter medio metal, el material tiene un alto grado de espín polarizado y son propuestos como posibles candidatos para dispositivos de magnetotransporte, en el mismo año Kobayashi et al. reportan el material  $Sr_2FeMoO_6$  como medio metal y posible candidato a presentar grandes efectos magnetorresistivos, ellos observan en muestras policristalinas que la

magnetorresistencia se reduce en 42% a temperatura de 4.2 K cuando se aplica un campo magnético de 7 Teslas, el cual es reportado como un efecto intergranular (en el Capítulo I se explica el efecto magnetorresistivo de la perovskita doble). La presente tesis propone determinar, si existe o no, contribución intrínseca del material  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  a la magnetorresistencia, si este fuera el caso, será importante determinar el mecanismo del efecto intrínseco, tal vez tenga que ver con el mecanismo de la MRC, o bien, que se trate de un nuevo mecanismo que opere en estos materiales. Después de algunos tropiezos, se tiene que en efecto existe una importante magnetorresistencia intrínseca en el material, la aplicación del campo magnético genera hoyos que permiten la conducción de manera intrínseca, pero los campos necesarios para el efecto son muy grandes, del orden de miles de Teslas, por lo que esta magnetorresistencia no interviene en el efecto intergranular, lo cual fue observado por Kobayashi. Para hacer este estudio se trabaja nuevamente con el programa computacional WIEN2k el cual permite imponer un momento magnético por celda unitaria, lo que equivale a aplicar un campo magnético, esto se hace para 3.5, 4.0, 4.1, 4.25, 4.5 y  $5.0\mu_B/\text{c.u.}$ , magnetones de Bohr por celda unitaria, el momento magnético de  $4.0\mu_B$  es el estado base. La magnetorresistencia se determina calculando la conductividad relativa (de la Mora et al. 2002), con la aproximación de tiempo de relajación (Ziman 1960 y Ashcroft et al. 1976) aplicada a la estructura electrónica del material, para lo cual se escribió un programa en fortran77. Las teorías y aproximaciones usadas en el cálculo, así como lo relacionado a los programas se encuentra en el Capítulo II.

Los resultados del cálculo de la estructura electrónica del material con momento magnético diferente al estado base, muestra que el material pierde el carácter de medio metal, resultando conductor también con el espín mayoritario el que antes era aislante, para el espín minoritario la resistencia aumenta. Esto se observa al obligar al material a tener un momento magnético de  $4.1\mu_B$  y el efecto descrito arriba se incrementa cuando se lleva al material a presentar momento magnético de  $5.0\mu_B$ , el cambio en la resistencia en ambos canales no es lineal, en

el espín minoritario la resistencia cambia en un 28.2% al variar el momento de  $4.0\mu_B$  a  $5.0\mu_B$  y en el mayoritario la conductividad relativa cambia de 0.0 ( $4.0\mu_B$ ) a 7.5 ( $5.0\mu_B$ ). En la conductividad total (se suman las contribuciones) se obtiene un incremento del 4.4% al cambiar de 4.0 a  $4.1\mu_B$  y una reducción del 9.1% al cambiar de 4.0 a  $5.0\mu_B$ , por lo que se espera que a momentos magnéticos menores se presente un valor no despreciable.

También es importante mencionar que al variar de  $4.0\mu_B$  a  $5.0\mu_B$  el material cambia de ordenamiento ferrimagnético a ferromagnético, al tiempo que se generan hoyos que permiten la conducción en el espín mayoritario, perdiendo el carácter de medio metal.

La generación de hoyos hace que el efecto de tunelaje entre dominios diferentes, sea mayor que cuando se está en el estado base ( $4.0\mu_B$ ), pues ahora puede tunelar con ambos canales.

Los cálculos, resultados y discusión se encuentran en el Capítulo III, así como las conclusiones del trabajo.

## Referencias

- K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Takura, **Nature**, **395**(1998)677.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid state Physics", Holt-Saunders International Editions, New York, (1976) (Cap. 13)
- Pablo de la Mora, Miguel Castro y Gustavo Tavizon, Journal of Solid State Chemistry 169(2002)168-175
- J.M. Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford University Press, New York. (1960)
- W.E. Pickett, Phys. Rev. B, 57(1998)10613-10618.

## **CAPÍTULO I**

### **Magnetorresistencia en Perovskita**

Introducción

La magnetorresistencia en  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Posible origen de la magnetorresistencia colosal

La magnetorresistencia en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Referencias

## Introducción

Los grandes efectos de la magnetorresistencia se han observado desde los años 70's y 80's en perovskitas impurificadas. En 1970 Searle y Wang reportaron el valor de 20% de reducción de la resistencia al aplicar 5 Teslas al  $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$ . En 1989 Kuster et al. observan magnetorresistencia negativa, es decir se reduce la resistencia en la manganita impurificada  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ , para lo cual el campo magnético aplicado induce un cambio porcentual en la resistencia de  $\Delta R/R(H=0) > 50\%$ , este cambio se presenta a temperatura cercana a la transición ferromagnética de 184K. La cantidad  $R(H=0)$  es la resistencia a campo cero y el cambio de la resistencia está dado por  $\Delta R = R(H=0) - R(H \neq 0)$ ; la magnetorresistencia negativa es cuando  $R(H=0) > R(H \neq 0)$ .

El interés en estos materiales se incrementó cuando se descubrió una gran reducción de la resistencia eléctrica inducida por la aplicación de campos magnéticos en la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , al efecto se le ha dado el nombre de magnetorresistencia colosal (MRC), el efecto se presenta de manera sorpresiva, a pesar que el material ha sido estudiado desde los años 50's, lo que introduce un nuevo problema a estudiar en los óxidos de manganeso. La MRC ocurre en regiones de  $X=1/3$ , en donde el material es ferromagnético a bajas temperaturas, próxima a la temperatura de Curie  $T_C$ .

Las diversas técnicas de crecimiento de películas delgadas desarrolladas para crecimiento de superconductores dieron origen a la producción de materiales que han presentado grandes efectos magnetorresistivos. En 1993 Von Helmlolt et al. reportan un efecto magnetorresistivo negativo, del orden de  $\Delta R/R(H=0) > 60\%$  a temperatura ambiente en 7 Teslas en una película delgada de  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$  crecida por depositación laser. Esto es seguido por McCarmack et al. (1994) y Jin et al. (1994) quienes encuentran en películas delgadas de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  que  $\Delta R/R(H=6T) = 127000\%$  a 77K de temperatura. A este gran efecto se le llamó

MRC. Los últimos materiales fueron sometidos a tratamiento térmico con atmósfera de oxígeno para lograr los grandes efectos.

Después de haberse demostrado que la sustitución química en el sitio trivalente podría tener el mismo efecto que el tratamiento térmico, Jin et al. (1995), al remplazar La por Y en un 7%, observaron que una magnetorresistencia de  $\Delta R/R(H=6T) \approx 10^3$  puede ser obtenida a temperaturas cercanas a 140 K. Sun et al. (1995) muestran que al realizar la misma sustitución el efecto es tan grande como  $\approx 200$  veces alrededor de los 100 K, con películas crecidas por deposición laser a 600°C sin tratamiento térmico posterior.

El campo magnético necesario para obtener el efecto MRC total es grande, usualmente del orden de varios Teslas. Existen reportes de gran magnetorresistencia colosal a campos bajos, pero usando tricapas: manganita/SrTiO<sub>3</sub>/manganita (Sun et al. 1996).

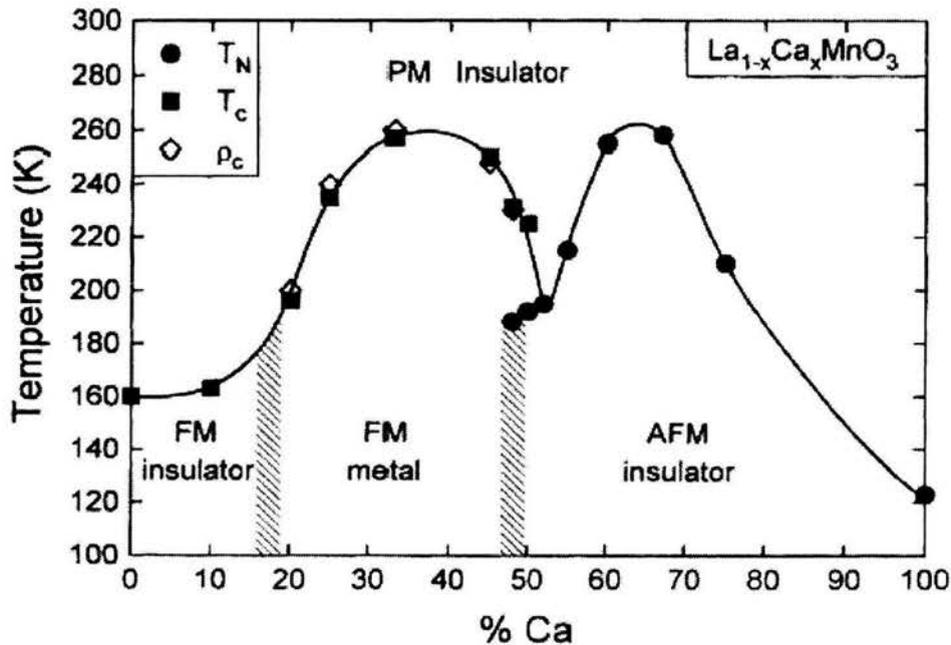
### **La Magnetorresistencia en La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>**

La manganita ha sido estudiada sistemáticamente desde los años 50's. Los compuestos La<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> y Ca<sup>2+</sup>Mn<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> ambos con estructura de perovskita. El LaMnO<sub>3</sub> presenta acoplamiento antiferromagnético entre capas de Mn-O-Mn; mientras que el CaMnO<sub>3</sub> presenta antiferromagnetismo debido a espines opuestos entre primeros vecinos de Mn<sup>4+</sup> (Wollan et al. 1955).

Entre estos dos compuestos existe un continuo de solución sólida como se muestra en el diagrama de fase en la figura 1, cuya estructura magnética y propiedades de transporte dependen sensiblemente del nivel de impurificación x. El diagrama de fase es cualitativamente válido para otras perovskitas de manganita tales como La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> y La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

En el intervalo de impurificación de x = 0.15 a x = 0.5 se observa una magnetorresistencia significativa (35%) a temperaturas por debajo de T<sub>C</sub>, en x=0.5 el estado base cambia de ferromagnético-metálico (FM-M) a antiferromagnético-aislante (AFM-A). En el diagrama de fase (primer diagrama de fase de un material

MRC) la línea continua separa el estado paramagnético (espín desordenado) de los estados con espín ordenado, las regiones marcadas con una secuencia de líneas paralelas, indican la frontera aproximada entre los diferentes estados base.



**Figura 1. Diagrama de fase extraído de Schiffer et al. 1995, en donde reportan que las temperaturas de transición son tomadas como el punto de inflexión en  $M(T)$  y  $\rho(T)$ , y  $T_N$  para  $x=0.48$  y  $0.50$  es obtenido bajo un campo  $H=0.1$  T.**

Entre  $x = 0.2$  y  $0.45$ , el material muestra un comportamiento MRC, como se observa en la figura 2 para  $x=0.25$ . la aguda pendiente en  $\rho(T)$  a temperaturas bajas y estados metálicos junto con el pico en MR son muestras claras de la transición FM-M. para  $T > T_C$ , se observa una magnetorresistencia negativa y la resistencia se activa térmicamente ( $\rho = \rho_0 \exp[(2X10^7/T)^{1/4}]$ ), que concuerda con predicciones que concluyen que la conductividad es por "hopping" de polarones magnéticos (Jin et al. 1994 y Clausen et al. 1989) para  $x = 0.25$ .

La mayor resistencia se da para temperaturas muy cercanas a la temperatura de Curie, como se puede observar en la figura 2, así también, alrededor de la temperatura de Curie se tiene un efecto magnetorresistivo grande. Por arriba de la temperatura de Curie, la resistencia muestra activación térmica

(Xiong et al. 1997). Por debajo de  $T_c$ , la resistencia decrece con el decrecimiento de la temperatura cuando el momento magnético también crece.

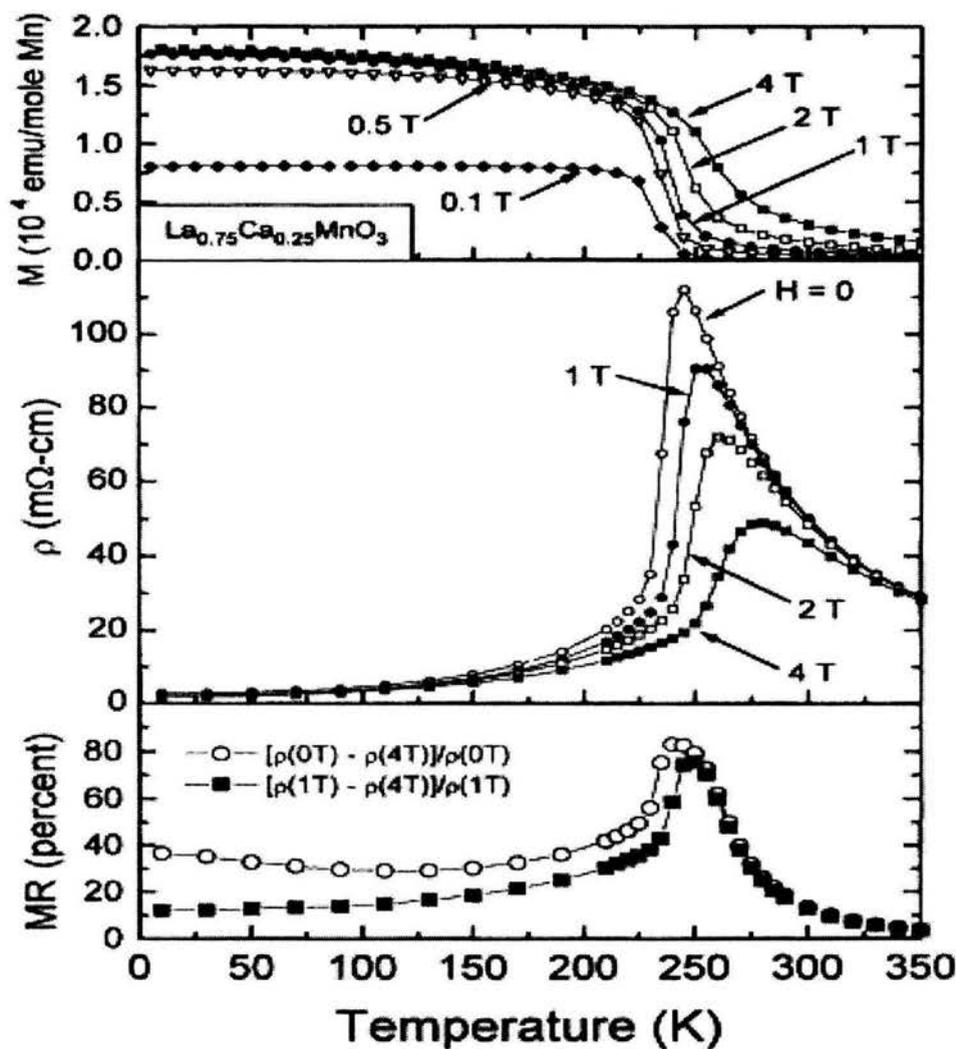


Figura 2. La magnetización, resistividad y magnetorresistencia de  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  como función de la temperatura en varios campos. Extraído de Schiffer et al. 1995.

La tabla 1 contiene un resumen de algunos compuestos representativos con  $x \approx 0.3$  (Coey et al. 1995). Alrededor de  $x=0.5$  el sistema presenta una compleja transición de primer orden ferromagnético-antiferromagnético acompañada por

una transición de metal-aislante (Kuwahara et al. 1996, Tokura et al. 1996, Tomioka et al. 1995, Bariat et al. 1996 y Ramirez et al. 1996).

**Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos  $(A^{3+}_{0.7}B^{2+}_{0.3})MnO_3$ . (<sup>a</sup>Parametro de red elemental de la perovskita. <sup>b</sup>Policristalino), Coey et al. 1995.**

Sistema	$a_0^a$ [nm]	$T_c$ [K]	$\gamma^b$ [mJ mole <sup>-1</sup> K <sup>2</sup> ]	$\Theta_D^b$ [K]	$\rho_0$ [ $\Omega m$ ]
$(Y_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$	0.3858(4)	360(5)	8.1(3)	348(5)	$5 \times 10^{-8}$
$(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$	0.3875	370	6.0	353	$6 \times 10^{-7}$
$(La_{0.7}Ba_{0.3})MnO_3$	0.3885	330	6.1	333	$1 \times 10^{-6}$
$(La_{0.7}Ca_{0.3})MnO_3$	0.3855	220			$1 \times 10^{-4}$
$(La_{0.7}Ca_{0.3})MnO_3^b$	0.3860	260	5.2		$2 \times 10^{-4}$
$(Nd_{0.7}Ba_{0.3})MnO_3^b$	0.3883	145			$7 \times 10^{-1}$
$(Nd_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$	0.3872	115			$8 \times 10^1$
$(Nd_{0.7}Ba_{0.3})MnO_3$	0.3885	110			$8 \times 10^3$

Las propiedades de transporte y magnéticas de la manganita impurificada muestra una sensible dependencia de la presión, bajo presión hidrostática, la temperatura de Curie se eleva, decreciendo la resistencia y la magnetorresistencia, reportado para los policristalinos  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  y  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  por Hwang et al. (1995).

### Posible Origen de la Magnetorresistencia Colosal

Goodenough et al. (1995 y 1961) propone una teoría cualitativa para la interacción magnética en las manganitas, basada en un tipo especial de enlace covalente Mn-O-Mn, el cual él denota como enlace semi-covalente, para este tipo de enlace la distancia entre iones es muy importante. Cuando la distancia de enlace es pequeña corresponde a un acoplamiento antiparalelo o intercambio

negativo, mientras una longitud grande de enlace corresponde al paralelo o acoplamiento positivo. Para los compuestos de la familia de la manganita impurificada existe un débil acoplamiento de intercambio entre los iones  $Mn^{3+}$ , una interacción negativa entre los iones  $Mn^{4+}$ , y una fuerte interacción positiva entre los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  (Honker 1956). El acoplamiento de intercambio magnético entre manganesos adyacentes en enlaces Mn-O-Mn depende sensiblemente de la valencia de Mn o del nivel de impurificación  $x$  del compuesto.

Una característica particular de la perovskita de manganita impurificada es la estrecha asociación entre el ferromagnetismo y la conducción metálica. Zener (1951) propuso el mecanismo de doble intercambio para explicar esta correlación. Cambiando la tierra rara trivalente por una divalente produce un correspondiente número de iones  $Mn^{3+}$  convirtiéndose en  $Mn^{4+}$ . El desplazamiento de estos hoyos incrementa la conductividad, el fuerte intercambio positivo entre  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  en el enlace  $Mn^{3+}$ -O- $Mn^{4+}$  propone un mecanismo para el ordenamiento ferromagnético. Por otro lado, Miller et al. (1995) muestra que con un Hamiltoniano que sólo contiene el doble intercambio es insuficiente para justificar una fuerte magnetorresistencia como la observada en los compuestos con MRC. Ellos concluyen que una fuerte interacción electrón-fonón, en este caso mediada por el acoplamiento Jahn–Teller de los iones  $Mn^{3+}$ , debe ser incluida en el Hamiltoniano.

En un trabajo sobre la hibridación  $Mn_d$ - $O_p$  usando la aproximación de la densidad de espín localizado (ADEL), reportado por Pickett y Singh (1996), y concluyen lo siguiente:

1. Se encuentra que la estructura electrónica próxima al nivel de Fermi es muy parecida a un medio metal para  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  con  $x = 1/3$ .
2. Encuentran que la hibridación depende del espín. Para el canal mayoritario, la banda de  $O_p$  y  $Mn_d$  no se traslapa y la hibridación es mucho más débil que en el caso de los espines minoritarios  $O_p$  y  $Mn_d$  que se traslapan y mezclan muy fuertemente en el nivel de Fermi.
3. El ambiente de desorden local Ca/La presenta variaciones en los sitios Mn lo que crea una tendencia hacia la incoherencia (es decir, localización) en los

estados minoritarios próximos a  $E_F$ . Estos efectos para la relativamente amplia banda mayoritaria podrían ser menores. Estos resultados relacionados al decrecimiento de la movilidad al nivel de Fermi dan lugar a estados de no conducción de los minoritarios.

4. El medio metal es un efecto local que persiste cercano al “flipped Mn spin” (rompimiento de la pared de dominio). Un ferromagnético medio metálico proporciona la posibilidad para transportación anómala y para una gran magnetorresistencia negativa.

También se ha propuesto el “magnetic polaron hopping” como un posible modelo para describir el mecanismo de transporte, dado que  $\text{LaMnO}_3$  es un aislante antiferromagnético con acoplamiento de super-intercambio entre  $\text{Mn}^{3+}$  por interacción del orbital d del manganeso y oxígeno, la mezcla de valencia  $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$  en  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  es la razón tanto del comportamiento ferromagnético como del metálico (Zener 1951 y De Gennes 1960). Por abajo de la temperatura de Curie el antiferromagnetismo del super-intercambio es vencido por el ferromagnetismo del doble intercambio, transferido por electrones de conducción en la banda angosta d. Esta competencia de interacciones da una fuerte perturbación en el arreglo del espín en la región de transición ferromagnética, la cual en combinación con la banda angosta de conducción puede aparecer una impureza magnética parcialmente localizada y contribuir a polarones magnéticos, como originalmente sugirió Mott y Davies 1979 y Mott 1972.

### **La Magnetorresistencia en $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**

La magnetorresistencia colosal en los óxidos de metales de transición (von Helmolt et al. 1993), en particular los sistemas impurificados basado en la perovskita de manganita, han sido estudiados exhaustivamente y el origen del efecto muchos lo han entendido en términos de doble intercambio (Zener, 1951 y Anderson y Hansegawa, 1955); sin embargo, recientemente el óxido  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ha mostrado MRC (Kobayashi et al. 1998). La física esencial en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  tiene

cierta similitud con la perovskita de manganita impurificada ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ), lo que resulta interesante y atractivo, pues la perovskita doble podría sustituir a la manganita, dado que la primera opera a temperatura ambiente y a campos magnéticos bajos, mientras que la manganita opera a temperaturas bajas y campos grandes.

La estructura electrónica de la perovskita doble ha sido ampliamente estudiada por diversos métodos computacionales (FP-LAPW y LMTO ya sea con aproximación a gradiente generalizado o aproximación a densidad local de espín, algunos implementan otro tipo de aproximación), donde todos coinciden en que el material presenta carácter medio metal y ordenamiento ferrimagnético. El espín conductor es el minoritario, los estados atómicos que contribuyen al nivel de Fermi son principalmente  $\text{Fe-d}_{t_{2g}}$  y  $\text{Mo-d}_{t_{2g}}$  y en menor cantidad el O-p. En el espín mayoritario la brecha es del orden de 0.8meV, por debajo de ella se encuentran totalmente ocupados los estados  $\text{Fe-d}_{e_g}$  y  $\text{Mo-d}_{e_g}$ , el estado  $\text{Fe-d}_{e_g}$  estabiliza la energía y genera la brecha (Saitoh et al. 2002), y por arriba de la brecha  $\text{Mo-d}_{t_{2g}}$  contribuye en mayor cantidad que el  $\text{Fe-d}_{t_{2g}}$  (Sarma et al. 2000, Jung et al. 2002 y Sugata et al. 2001).

Se han realizado estudios de magnetotransporte en muestras policristalinas de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  por Kobayashi et al. (1998), cuyo reporte generó un gran interés en este material, ellos midieron magnetorresistencia con valor de - 42% a 4.2K aplicando 7 Teslas de campo magnético y -10% a 300K con el mismo campo aplicado, este gran efecto magnetorresistivo fue atribuido a la dispersión de los electrones con espín polarizado, al tunelar de un grano a otro con momento magnético diferente.

También se han realizado estudios de propiedades electrónicas y magnéticas a monocristales de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  crecidos con el método de zona flotante obteniendo un ordenamiento de antisitios de 92% del Fe y Mo (Tomioka et al. 2000), resultando un sistema cristalino tetragonal con grupo de simetría  $I4/mmm$ , con parámetros de red de  $a=5.577$  y  $c=7.887\text{\AA}$ , casi cúbica, observándose un ligero desplazamiento de los oxígenos hacia el Mo, lo que da por resultado que los octahedros  $\text{MoO}_6$  sean de menor tamaño que los de  $\text{FeO}_6$ .

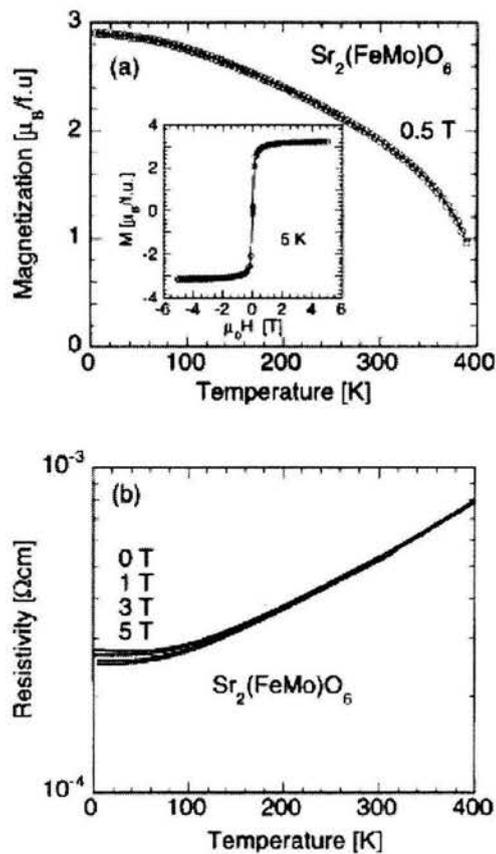
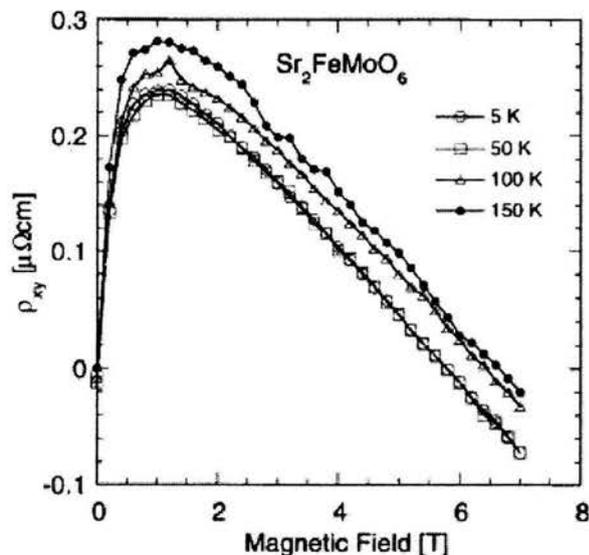


Figura 1.3. (a) Se observa el comportamiento de la magnetización vs. la temperatura, y la magnetización de saturación. (b) La resistividad vs la temperatura, muestra que la dependencia con el campo es muy pequeña, a temperatura de 400K el efecto es prácticamente nulo, a temperaturas muy cercanas a 0K el efecto se incrementa pero sin importancia, para campos de 1, 3 y 5T, comparado con el efecto de tunelaje.

Los estudios de magnetización muestran que esta depende de la temperatura decreciendo desde 2.9 a 0K hasta 1.0 a 400K aplicando un campo de 0.5T, la gráfica insertada muestra la magnetización de saturación  $3.2\mu_B$  a temperatura de 5K. En cuanto a la medición de la resistividad, muestra un comportamiento metálico por debajo de 400K y el efecto magnetorresistivo no es significativo, observado por debajo de los 150K el efecto se incrementa un poco, como se puede ver en la figura 1.3 (extraída de Tomioka et al. 2000 ), la pequeña magnetorresistencia es atribuida a efectos de desorden de sitios de Fe y Mo, este

resultado de la magnetorresistencia contrasta con el resultado en muestras policristalinas (Kobayashi et al. 1998)

Además, Tomioka et al. (2000) realizaron estudios de coeficiente de Hall, observado que la resistencia Hall  $\rho_{xy}$  depende del campo magnético aplicado como se observa en la figura 1.4, (también extraída de Tomioka et al. 2000), en donde la parte de la gráfica con pendiente positiva corresponde a  $R_S$ , coeficiente Hall anormal (con signo positivo) y la parte con pendiente negativa corresponde al coeficiente Hall ordinario  $R_H$ , en ferromagnetos convencionales, Fe y Ni, ambos son del mismo signo y en la perovskita de manganita ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ )  $R_H$  es positivo y  $R_S$  negativo, lo que es opuesto a la perovskita doble.



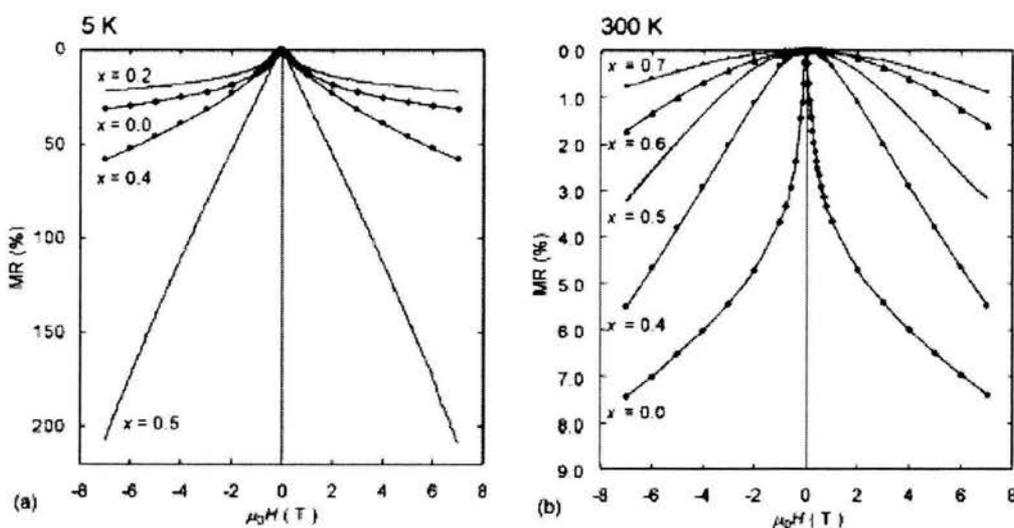
**Figura 1.4. Muestra la dependencia de la resistividad de Hall en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  con respecto al campo magnético aplicado a diferente temperatura.**

Tomioka et al. (2000) concluyen que la magnetorresistencia en el monocristal es despreciable y el efecto magnetorresistivo se debe únicamente a la dispersión de electrones con espín polarizado al tunelar entre los granos con momento magnético diferente.

Otro aspecto importante en el estudio de la perovskita doble es el desorden de antisitios de Fe y Mo, este desorden produce importantes cambios en las propiedades magnéticas y de magnetotransporte. Sánchez et al. (2002) reportaron

muestras policristalinas con ordenación del 60% y desorden del 18% en los sitios de Fe y Mo, que presentan momento magnético menor al esperado teóricamente ( $4.0\mu_B$ ) (Balcells et al. 2001) y por supuesto una reducción en la magnetización de saturación ( $2.8\mu_B$  en la muestra ordenada 60%), el comportamiento de la magnetización con respecto a la temperatura es característico de ferromagnetismo espontáneo, la muestra con desorden alcanza momento magnético de tan sólo  $0.8\mu_B$ , lo que sugiere interacción antiferromagnético.

El otro aspecto también de importancia es el presentado por la perovskita impurificada con La ( $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ ), en esta la resistividad es esencialmente la misma de la perovskita pura, sin embargo la magnetización se va reduciendo mientras el grado de impurificación crece (Moritomo et al. 2000). También han impurificado la perovskita, pero ahora sustituyendo el Mo por Ta y W observándose reducción en la magnetorresistencia al incrementar la impurificación, ver figura 1.5, (Lindén et al. 2002).



**Figura 1.5. Muestra la magnetorresistencia contra el campo magnético externo, medido a 5k (a) y 300K (b) para  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  con diferentes grados de impurificación. Gráficas extraídas de Lindén et al. 2002.**

También se han realizado estudios en perovskita doble  $AA'FeMoO_6$  ( $AA' = Ba_2, BaSr, Sr_2$  y  $Ca_2$ ) con la intención de determinar la relación entre estructura y

propiedades magnéticas (Ritter et al. 2000), cuando en promedio el radio iónico es reducido, la estructura cristalográfica evoluciona desde cúbica (para  $AA' = \text{Ba}_2$  y  $\text{BaSr}$ ) a tetragonal ( $\text{Sr}_2$ ) y finalmente monoclinica ( $\text{Ca}_2$ ). En el caso de  $AA' = \text{Sr}_2$ , a temperaturas altas la estructura es cúbica con estado paramagnético y a temperaturas bajas con ordenamiento ferrimagnético y estructura tetragonal, han observado una relación entre la temperatura de Curie y la estructura de bandas, la cual puede ser controlada por los parámetros estructurales.

## Referencias

- P.W. Anderson and H. Hasegawa, **Phys. Rev.** **100**(1955)67.
- Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez and J. Fontcuberta, **Applied Physics Letters**, **78**(2001)781.
- J. Bariat, M. R. Lees, G. Balakrishnan and D.M. Paul, **Appl. Phys. Lett.** **68**(1996)424.
- J.M.D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Oadjela, **Phys. Rev. Lett** **75**(1995)3910.
- J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett and N. Menyuk, **Phys. Rev.** **124**(1961)373.
- J.B. Goodenough, **Phys. Rev.** **100**(1995)564.
- H.Y. Hwang, T.T.M. Palstra, S. -W. Cheong, and B. Batlogg, **Phys.Rev. B** **52**,15(1995)046.
- S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Faastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, **Science**, **264**(1994)413.
- S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, and W.W. Rhodes, **Appl. Phys. Lett.** **66**(1995)382.
- G.H. Jonker, **Physica XXII**, (1956)707.
- H.L. Ju, C. Kwon, Q. Li, R.L. Greene and T. Venkatesan, **Appl. Phys.Lett.** **65**(1994)2108.
- J.H. Jung, S.-J. Oh, M.W. Kim, T.W. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, H.-J. Lin, C.T. Chen and Y. Moritomo, **Phys.Rev. B** **66**(2002)104415.
- K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, **Nature**, **395**(1998)677.
- R.M. Kusters, J.Sigleton, D.A. Keen, R.McGreevy, and W. Hayes, **Phys. B** **155**(1989)362.
- H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo, A. Asamitsu, M. Kaasi, R. Kumai and Y. Tokura, **Science** **272**(1996)80.
- J. Lindén, T. Yamamoto, J. Nakamura, H. Yamauchi and Karppinen, **Phys. Rev. B**, **66**(2002)184408

- M. McCormack, S. Jin, T.H. Tiefel, R.M. Fleming, Julia M. Philips, and R. Ramesh, **Appl. Phys. Lett.** **64**(1994)3045.
- A.J. Millis, P.B. Littlewood and B.I. Shraiman, **Phys.Rev. Lett.** **74**(1995)5144.
- Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata. **Phys. Rev. B**, **62**(2000)14224.
- N.F. Mott and E.A. Davies, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials* (Clarendon,Oxford,1979);N.F. Mott, **Adv. Phys.** **21**(1972)785.
- D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. Caneiro, L. Morales, M. Vásquez-Mansilla, F. Rivadulla, and L.E. Hueso, **Phys. Rev. B**, **62**(2000)3340.
- W.E. Pickett and J. Wecker, B. Halzapfel, L.Shultz and K. Samwer, **Phys. Rev. Lett.** **71**(1996)2331.
- A.P. Ramirez, P.L. Gammer and D.J. Bishop, **Phys. Rev. Lett.** **76**(1996)3188.
- C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García and J.M. De Teresa, **J. Phys. Condens. Matter.** **12**(2000)8295-8308.
- T. Saitoh, m. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Moritomo, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada and Y. Aiura, **Phys. Rev. B**, **66**(2002)035112.
- D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M. J. Martínez-López, J.L. Martínez and Anders Mellergad, **Phys. Rev. B**, **65**(2002)104426.
- D.D. Sarma, Priya Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, Sugata Ray, and Ashwani Kumar, **Phys. Rev. Lett.** **85**(2000)2549.
- P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S. –W. Cheong, **Phys. Rev. Lett.** **75**(1995)3336.
- C.W. Searle and S.T. Wang, **Can.J.Phys.** **48**(1970)2023.
- G.J. Snyder, R. Hisker, S. DiCarolis, M.R. Beasley and T.H. Geballe, **Phys. Rev. B** **53**, 14(1996)434.
- Sugata Ray, Ashwani Kumar, D.D. Sarma, R. Cimino, S. Turchini, S. Zennaro and N. Zema, **Phys. Rev. Lett.** **87**(2001)097204.
- J.Z. Sun, L. Krusin –Elbaum, S.S.P. Parkin, and G. Xiao, **Appl. Phys. Lett.** **67**, (1995)2726.

- J.Z. Sun, W.J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin –Elbaum, R.A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G.Q. Gong, and G. Xiao. **Appl. Phys. Lett.** **69**(1996)2366.
- Y. Tokura, H. Kumahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, **Phys. Rev. Lett.** **76**(1996)3184.
- Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kimahra and Y. Tokura, **Phys. Rev. Lett.** **74**(1995)5108.
- Y. Tomioka T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumal, K.-I. Kobayashi and Y. Tokura, **Phys. Rev. B**, **61**(2000)422.
- M. Tovar, M.T. Causa, A. Butera, J. Navarro, B. Martínez, J. Fontcuberta and M.C.G. Passeggi, **Phys. Rev. B**, **66**(2002)024409.
- R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, **Phys. Rev. Lett.** **71**(1993)2331.
- R. Von Helmolt, J. Weker, K. Sarnier, **J. Magn. Magn. Mater** **151**(1995)411.
- G.C. Xiong, S.C. Wu, D.S. Dai, B. Zhang, Z.X. Lu, G.J. Lian, Z.Z. Gan, Q. Li, H.L. Ju, J. Wu, L. Senapati, R.L. Greene, and T. Venkatesan, **Phys.Rev. B** (1997).\*\*\*\*
- E.O. Wollan, and W.C. Koehler, **Phys. Rev.** **100**(1955)545.
- C. Zener, **Phys. Rev.** **82**(1951)403.
- C. Zener, **Phys.Rev.** **82**(1951)403 . D.G. De Gennes, **Phys.Rev.** **118**(1960)141.

## **CAPÍTULO II**

### **Teoría y Métodos Computacionales**

Teoría de funcionales de la densidad

Aproximación gradiente generalizado (AGG)

Ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW)

Programa WIEN

Conductividad Eléctrica

Referencias

## Teoría de Funcionales de la Densidad

La predicción de propiedades físicas y químicas de materiales radica en poder describir los sistemas de muchos cuerpos, como sucede en estado sólido donde la interacción electrón-electrón es de gran importancia en el comportamiento electrónico del material. Por lo que ha existido un gran interés por desarrollar métodos que permitan calcular la estructura electrónica de estos sistemas. Uno de los importantes logros en esta dirección es la teoría de funcionales de la densidad TFD.

Anterior a TFD, en el estudio de moléculas y sólidos era natural considerar funciones de onda de muchos electrones  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ , donde  $r_i$  denota las coordenadas de las partículas y espín. Una de las aproximaciones a función de onda más usadas fue la de Hartree (1928), en donde la función de onda de muchos electrones consiste en el producto de funciones de ondas de un único electrón.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \dots \psi_n(r_n) \quad 2.1$$

cada una de las funciones  $\psi_i(r_i)$  satisface la ecuación de Schrödinger:

$$[(\hbar^2/2m) \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \phi_i] \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad 2.2$$

donde  $\phi_i$  es el potencial Coulombiano y  $V_{\text{ext}}$  el potencial debido al núcleo.

Posteriormente hubo otras aproximaciones como el determinante de Slater (1930); así también otras aproximaciones al potencial, como adicionar el término de intercambio (aproximación de Hartree-Fock); pero una aproximación muy diferente fue la hecha por Thomas (1927) y Fermi (1928), ellos proponen un nuevo esquema basado en la densidad electrónica  $n(r)$  del sistema, donde  $n(r)$  esta dada por:

$$n(r) = n \int \psi(r, \dots, r_n) \psi^*(r, \dots, r_n) dr^3 \dots dr_n^3 \quad 2.3$$

en esta aproximación se consideran los electrones como partículas independientes y la energía de interacción electrón-electrón está determinada sólo por la energía electrostática.

$$E_e[n] = (e^2/2) \int dr \int dr' \frac{N(r)n(r')}{|r-r'|} \quad 2.4$$

Dado que los electrones son independientes el movimiento de ellos no está correlacionado y la energía cinética puede ser descrita por una aproximación basada en resultados de electrón libre y es proporcional a  $[n(r)]^{5/3}$ . Así, también la interacción electrón – ión está expresada como un funcional de la densidad  $(Z \int dr^3 n(r)/r)$ .

La aproximación Thomas – Fermi fue el prototipo de TFD. Actualmente la teoría está sustentada en los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964), lo que se verá a continuación; pero antes es importante hacer ver que ahora, no son necesarias muchas funciones de onda (una por cada electrón) para representar el sistema, esto tiene por consecuencia, en la práctica, la reducción de tiempo de cómputo al calcular estructuras electrónica de sistemas de muchos cuerpos.

Los teoremas originalmente consideran un sistema de N partículas sin espín y obedecen la mecánica cuántica no relativista, en donde el Hamiltoniano del sistema consiste de tres partes: la primer parte es el término de la energía cinética, que es la suma de los operadores individuales de cada partícula,  $(\hbar/2m)\nabla_i^2$ . La segunda parte contiene la interacción entre las partículas, para el caso de los electrones, representa la suma de la interacción eléctrica  $(e^2/r_{ij})$ , una contribución por cada par de partículas, y la tercer parte expresa la influencia del ambiente, esto por medio de un potencial externo  $V_{ext}$ , el cual es el resultado de la presencia de los núcleos atómicos, en sistemas atómicos diferentes con el mismo número de electrones, se produce una distribución electrónica diferente. A esta distribución se le puede asociar una densidad electrónica  $n(r)$  única, la cual depende de las coordenadas de las partículas. Así que el potencial externo es un operador local que puede ser expresado en términos de la densidad electrónica  $n(r)$ . De aquí que el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que el potencial externo es únicamente determinado por la densidad electrónica del

estado base del sistema (Callaway 1991). Así el potencial externo se puede escribir como:  $V = \sum V_{\text{ext}}(r_i)$ , esto es la suma de los términos locales para cada electrón.

El Segundo teorema de Hohenberg y Kohn afirma que la energía del estado base, considerando que es un funcional de la densidad  $E[n]$ , es mínima con respecto a la variación de la densidad y está sujeta a la condición de normalización:

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad 2.5$$

Con el uso de ambos teoremas es posible derivar un conjunto de ecuaciones de Schrödinger efectivas, desde las cuales la densidad y energía del estado base pueden ser derivadas (Kohn y Sham, 1965). Estas ecuaciones son la base para muchos cálculos de bandas de energía en sólidos.

Kohn y Sham (1965) proponen escribir el funcional  $E[n]$  como:

$$E[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{2n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] + E_{\text{XC}}[n] \quad 2.4$$

donde  $T$  es la energía cinética de un sistema con densidad  $n$  y  $E_{\text{XC}}[n]$  puede ser vista como la definición de la energía de intercambio y correlación. Todos los términos son funcionales de la densidad y pueden ser, en principio exactos, excepto  $E_{\text{XC}}$  de la que no se conoce su forma exacta, por lo que requiere ser aproximada y para ello existen aproximaciones como ADLE (Aproximación a Densidad Local de Espín) y AGG (Aproximación de Gradiente Generalizado), las que serán vistas en la siguiente sección, aunque con mayor detalle AGG.

### **Aproximación Gradiente Generalizado (AGG)**

La teoría de funcionales de la densidad permite, en principio, determinar en forma exacta la energía total de un sistema de electrones interactuando en un potencial externo, el único término de la energía que no puede ser determinado con exactitud es la energía de intercambio y correlación  $E_{\text{XC}}$ , sin embargo, puede

ser aproximada con una función de la densidad  $n(r)$ , que implementa la aproximación a densidad local de espín (ADLE), permitiendo así tratar sistemas magnéticos.

La energía de intercambio y correlación es aproximada usando ADLE por la ecuación (Perdew et al. 1992):

$$E_{XC}^{ADLE}[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_{XC}^{Unif}(r_s, \zeta) \quad 2.5$$

Con  $n = n\uparrow + n\downarrow$  (la flecha indica el sentido de espín);  $r_s$  es el radio local de Seitz ( $n = 3/4\pi r_s^3 = k_f^3/3\pi^2$ );  $\zeta = (n\uparrow(r) - n\downarrow(r))/n$ , es la polarización local y  $\epsilon_{XC}^{Unif}$  es la energía de correlación e intercambio por partícula de un gas uniforme de electrones. La aproximación ADLE es válida, en principio para densidades que varían suavemente.

La AGG para la energía de correlación e intercambio mejora al ADLE en la descripción de sistemas donde se supone que la densidad no varía con suavidad. Langreth (Langreth y Mehl, 1983) y otros autores analizando sistemas que varían con suavidad desarrollaron la aproximación de gradiente generalizado. La que está dada por:

$$E_{XC}^{AGG}[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3r \mathbf{f}(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow) \quad 2.6$$

Para facilitar en la práctica el cálculo,  $\epsilon_{XC}^{Unif}$  y  $\mathbf{f}$  pueden ser funciones analíticas parametrizadas, en el caso de  $\epsilon_{XC}^{Unif}(n\uparrow, n\downarrow)$  ya ha sido establecida por Perdew et al. (1992) y la mejor elección de la función  $\mathbf{f}(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow)$  aún es materia de debate. En esta sección se describirá de manera breve la aproximación AGG que usa el programa WIEN2k, la que ha sido desarrollada por Perdew et al. (1996), en esta versión los parámetros son fundamentalmente constantes.

La energía de intercambio y correlación se puede separar,  $E_{XC} = E_X + E_C$  y la energía de correlación  $E_C$ , se escribe como (Perdew 1996):

$$E_C[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_C^{Unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad 2.7$$

donde  $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$  es el gradiente de densidad adimensional (Perdew et al., 1996 y Perdew, 1991),  $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$  es un factor de escala- espín (Wang y Perdew, 1991) y  $k_s = (4K_F/\pi a_0)^{1/2}$  es el número de onda de apantallamiento de Thomas-Fermi ( $a_0 = \hbar^2/me^2$ ).

La función H de la ecuación 2.7 está determinada por tres condiciones (Perdew et al., 1996):

1. En el límite de una suave variación ( $t \rightarrow 0$ , es decir  $\nabla n \rightarrow 0$ ) H está dada por la expansión gradiente de segundo orden  $H \rightarrow (e^2/a_0)\beta\phi^3 t^2$ , con  $\beta \approx 0.066725$ .
2. En el límite de una rápida variación ( $t \rightarrow \infty$ , es decir  $\nabla n \rightarrow \infty$ ),  $H \rightarrow -\epsilon_C^{Unif}$ , haciendo que la energía de correlación sea nula.
3. En un crecimiento uniforme de la densidad, la energía de correlación puede ser llevada a una constante (Levy, 1989), así H puede cancelar la singularidad logarítmica de  $\epsilon_C^{Unif}$  en el límite  $\epsilon_C^{Unif}(r_s, \zeta) \rightarrow (e^2/a_0)\phi^3 [\gamma \ln(r_s/a_0) - \omega]$ , donde  $\gamma$  y  $\omega$  son funciones de  $\zeta$  el cual se reemplaza por  $\zeta=0$ ,  $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \approx 0.031092$  y  $\omega \approx 0.46644$ . Así  $H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln t^2$ .

Las tres condiciones son satisfechas por:

$$H = (e^2/a_0) \gamma \phi^3 \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right] \quad 2.8$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ \frac{-\epsilon_C^{Unif}}{\gamma \phi^3 e^2/a_0} \right\}^{-1} \right]^{-1} \quad 2.9$$

Esta función H satisface desde  $t = 0$  y crece monóticamente hasta el límite  $t \rightarrow \infty$  así que  $E_C^{AGG} \leq 0$ , lo cual es correcto. Así queda escrita  $E_C^{AGG}$  como:

$$E_C^{AGG} = \frac{-e^2}{a_0} \int d^3 r n \gamma \phi^3 \ln \left[ 1 + \frac{1}{Xs^2/\phi^2 + (xs^2/\phi^2)^2} \right] \quad 2.10$$

donde  $s = |\nabla n|/2k_F n = (r_s/a_0)^{1/2} \phi t/c$ , gradiente de densidad adimensional,  $c=(3\pi^2/16)^{1/3} \approx 1.2277$  y  $x=(\beta/\gamma)c^2 \exp(-\omega/\gamma) \approx 0.72161$

La energía de intercambio en la AGG se construye con 4 condiciones más (Perdew, 1996):

4. Bajo la condición 3, y para  $\zeta = 0$ ,  $E^{AGG}_X$  se escribe como:

$$E^{AGG}_X = \int d^3 r n \in^{Unif}_X(n) F_X(s) \quad 2.11$$

donde  $\in^{Unif}_X = 3e^2 k_F / 4\pi$ , para el caso de una correcta uniformidad del gas  $F_X(0)=1$ .

5. La energía de intercambio exacta obedece la relación de espín

$$E_X[n\uparrow, n\downarrow] = (E_X[2n\uparrow] + E_X[2n\downarrow])/2 \quad 2.12$$

6. Para la respuesta lineal del gas de electrones uniforme de espín no polarizado, es decir, para variaciones pequeñas alrededor de la densidad uniforme, ADLE es una excelente aproximación, mientras AGG no lo es, así que cuando  $S \rightarrow 0$ , el factor de espín polarizado,  $F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2$ , donde  $\mu = \beta (\pi^2/3) \approx 0.21951$ .

7. También satisface (Perdew, 1991):  $E_X[n\uparrow, n\downarrow] \geq E_{XC}[n\uparrow, n\downarrow] \geq -1.679e^2 \int d^3 r n^{4/3}$ , si el factor de espín polarizado crece,  $F_X(\zeta=1, s) = 2^{1/3} F_X(s/2^{1/3})$ , crece gradualmente con  $s$  a un valor máximo menor o igual a 2.273, es decir,  $F_X(s) \leq 1.804$ , la condición 6 y 7 es satisfecha por  $F_X(s) = 1 + k - k/(1 + \mu s^2/k)$ , donde  $k = 0.804$ .

Dentro de las condiciones anteriores la AGG se escribe como:

$$E^{AGG}_{XC}[n\uparrow, n\downarrow] = \int d^3 r n \in^{Unif}_{XC}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s). \quad 2.13$$

Esta ecuación representa a AGG exactamente cuando la polarización local ( $\zeta$ ) es independiente de  $r$ , y es de alguna forma aproximadamente válida, todo depende de las condiciones que tenga que cumplir la función  $F_{XC}(r_s, \zeta, s)$ ; por ejemplo: ADLE corresponde a la aproximación  $E^{AGG}_{XC}[n\uparrow, n\downarrow]$  cuando  $F_{XC}(r_s, \zeta, s) \rightarrow F_{XC}(r_s, \zeta, 0)$ , es decir, cuando el gradiente de densidad es nulo ( $s=0$ ). Así que la AGG es más favorable que ADLE para densidades inhomogéneas.

## Ondas Planas Aumentadas Linealizadas (LAPW)

El método de “ondas planas aumentadas linealizadas” (LAPW Andersen, 1975, Koelling y Arbman, 1975 y Wimmer et al., 1981) es un procedimiento para calcular la estructura electrónica de sólidos, basado en la teoría de funcionales de la densidad, TFD (Kohn y Shan, 1965). El método tiene su antecedente en “ondas planas aumentadas”, APW (Slater 1937). Este método como otros (LMTO, Andersen, 1975 y Skriver, 1984; KKR, Korringa 1947, Kohn y Rostoker 1954 y Celular, Winger y Seitz, 1933 y 1934) dividen a la celda primitiva en dos regiones, usando el concepto de “esferas de muffin-tin” (Winger y Seitz 1933 y 1934), el cual consiste en centrar una esfera en cada uno de los átomos que constituyen a la celda primitiva, evitando el traslape entre ellas, de esta forma hay una región dentro de la esfera y otra entre las esferas, esta última llamada región intersticial. Por esta razón el potencial es separado geoméricamente en dichas regiones. Dentro de la esfera el potencial varía de forma rápida con el radio y fuera de la esfera el potencial varía suavemente, por lo que el conjunto de funciones base son diferentes para cada región.

Dentro de la esfera el potencial es atómico y la función de onda se representa en la parte radial con la combinación lineal de funciones radiales atómicas  $R_l$  y su derivada  $R'_l$ , la parte angular se representa con armónicos esféricos  $Y_{lm}(r)$ .

$$\phi_{kn} = \sum_{lm} [A_{lm} R_l(r, E_i) + B_{lm} R'_l(r, E_i)] Y_{lm}(r) \quad 2.14$$

donde  $R_l(r, E_i)$  es la solución radial de la ecuación de Schödinger para energías  $E_i$ ,  $R'_l(r, E_i)$  es la derivada  $[\partial R_l / \partial E]_{E_i}$ , la energía  $E_i$  arbitraria. La combinación lineal de estas dos funciones constituye la linealización de la función radial. Esta linealización es importante porque hace que la función de onda sea dependiente en forma lineal de la energía y logra que el problema de valores propios sea independiente de la energía, consecuentemente los valores propios son obtenidos

directamente de la diagonalización de la matriz, por lo que se reducen los tiempos de cómputo. Los principales desarrollos en esta dirección son LAPW y LMTO, recientemente revisados por Andersen (1984) y Andersen y et al. (1986).

En la región intersticial, debido a que el potencial varía suavemente, se representa por una expansión de ondas planas:

$$\phi_{\mathbf{K}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}} \quad 2.15$$

donde  $\mathbf{K}_n = \mathbf{K} + \mathbf{K}_n$ ;  $\mathbf{K}_n$  son los vectores de la red recíproca y  $\mathbf{K}$  es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin. Cada onda plana es aumentada por una función atómica en cada una de las esferas atómicas (A.R. Williams y J. Kübler 1979). Esto se hace porque la expansión de onda plana no converge en forma rápida en el interior de la esfera atómica, como debería de ser dada la rápida variación del potencial, una manera de aliviar esta dificultad es que la función de onda sea expandida en un conjunto de funciones compuestas por ondas planas en la región fuera de la esfera atómica y una suma de ondas esféricas en el interior, esto fue propuesto por Slater (1937) y tal función es llamada onda plana aumentada (APW).

Volviendo al potencial, éste se encuentra dividido en la zona intersticial y esférica:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{dentro de la esfera} \\ \sum V_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} & \text{fuera de la esfera} \end{cases} \quad 2.16$$

dentro de la esfera tiene un carácter atómico y fuera se comporta suavemente tendiendo a constante, la densidad de carga se comporta de manera análoga.

El error incurrido por el uso de las funciones con energías fijas (método de linealización) es aceptablemente pequeño (Callaway, 1991 p. 95). En 1981 Wimmer et al. desarrollaron un procedimiento para remover las restricciones usualmente impuestas sobre el potencial del cristal en los cálculos que emplean muffin-tin, llamando al procedimiento: potencial completo (Full Potencial en ingles, FP), se ha aplicado al método de ondas planas aumentadas linealizadas (FP-

LAPW). La aproximación ha sido extensivamente usada en cálculos de materiales con estructura cristalina complejas tales como los superconductores de alta temperatura crítica.

## **Programa WIEN**

El paquete computacional WIEN calcula propiedades cristalinas, y para esto el grupo que lo crea adopta usar el método LAPW dado que tiene una alta precisión para los cálculos de estructura electrónica de sólidos dentro del esquema de la teoría de funcionales de la densidad. El código para sólidos cristalinos fue desarrollado en un período aproximado de quince años. La primera versión fue llamada WIEN y publicada por Blaha, Schwarz, Sorantin y Trikey 1990.

Originalmente el código fue creado para correr en plataforma Unix en estaciones de trabajo, las últimas versiones (WIEN2k) corren en muchas plataformas entre ellas Linux y es altamente paralelizable, por lo que puede correr eficientemente en cúmulos (clusters) de computadoras personales.

El ambiente de trabajo con el programa es bastante amable. Se inicia construyendo el archivo que contiene la información cristalina (caso.struct), posteriormente se inicializa el cálculo indicando los parámetros importantes para realizar el cálculo autoconsistente, como son: evitar el traslape de la esfera equilibrando las dos regiones del espacio de la celda primitiva, determinar la aproximación que se va a usar para calcular  $E_{XC}$ , ya sea ADLE o AGG y la energía que separa a los estados del "core" y de valencia; revisar las correctas operaciones y propiedades de simetría; determinar el parámetro más importante, el producto  $R_{\min}K_{\max}$  (donde  $R_{\min}$  es el mínimo radio de las esferas y  $K_{\max}$  es el máximo vector K en el espacio recíproco), que determina el número de funciones base, cuyo valor usualmente razonable se encuentra entre 6 y 10; determinar el número de puntos k dentro de la zona de Brillouin y lo último en determinar es, si el cálculo se realizará con espín polarizado, lo que implica que se calculará por separado la densidad de cada espín; y finaliza la inicialización con la generación de la densidad de estado inicial.

El ciclo de autoconsistencia consiste en ejecutar los siguientes programas en el orden que se presenta a continuación:

- LAPW0: genera los potenciales desde la densidad,
- LAPW1: calcula los valores propios y vectores propios,
- LAPW2: calcula la densidad de la valencia desde los vectores propios,
- CORE: calcula los estados del core y densidades, y
- MIXER: mezcla la densidad del nuevo con el anterior ciclo, del core y semicore y los estados de valencia se suman para obtener la nueva densidad.

Si el cálculo fue hecho para espín polarizado entonces el ciclo se realiza para cada espín.

La ejecución del ciclo se detiene cuando se logra la convergencia, es decir, cuando la variación de la densidad entre un ciclo y el siguiente sea muy pequeña. Cuando esto sucede la información de la estructura electrónica está completa.

### Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica se calcula con la aproximación a tiempo de relajación aplicada a los resultados de la estructura de bandas, usando la relación siguiente (Ziman 1960 y Ashcroft et al. 1976):

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \frac{dk}{4\pi^3} v_{\alpha}(\mathbf{k}) v_{\beta}(\mathbf{k}) \left( \frac{-\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon = \epsilon(\mathbf{k})} \quad 2.17$$

con

$$v_{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\alpha}} \quad 2.18$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las direcciones en que se mide la conductividad y se aplica el campo eléctrico. La anisotropía de la conductividad está estrechamente ligada a la superficie de Fermi. El error de aproximación resulta muy pequeño para  $T \geq \Theta_D$  (Allen et al. 1986,1987,1988).

Para un metal la  $(-\partial f/\partial \epsilon)$  se puede aproximar por la función Delta en  $\epsilon_F$  y  $\tau(\epsilon(k), T) = \tau(\epsilon_F, T)$  por lo que es independiente de  $k$  y es llevada fuera de la integral:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \tau(\epsilon_F, T)}{4\pi^3} \int dk v_\alpha(k) v_\beta(k) (\epsilon_F - \epsilon(k)). \quad 2.19$$

con  $dk = dS_\alpha dk_\alpha$ , donde  $dS_\alpha = dk_\alpha dk_\gamma$  está en el plano perpendicular a  $dk_\alpha$ , y usando la propiedad de la función Delta de Dirac (Jackson 1998):

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{\left| \frac{df(x)}{dx} \right|} \delta(x-x_i) \quad 2.20$$

la integral se expresa como:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \tau(\epsilon_F, T)}{4\pi^3} \int dS_\alpha dk_\alpha \sum_i \frac{V_\alpha(k) v_\beta(k) \delta(k-k_F)}{\left| \frac{d\epsilon}{dk_\alpha} \right|_{E_F}} \quad 2.21$$

donde

$$\left| \frac{d\epsilon}{dk_\alpha} \right| = \hbar v_\alpha(k). \quad 2.22$$

Integrando sobre  $K_\alpha$  se tiene que la conductividad queda expresada por (de la Mora et al. 2002):

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int dS_\alpha \sum_i |v_\beta^i(k)| \quad 2.23$$

La suma se realiza sobre las bandas que cruzan el nivel de Fermi.

Con este proceso  $\tau(E_F, T)$ , que depende de la temperatura, no se puede calcular por lo que se calculará la integral de la expresión:  $\sigma_\alpha^r = 4\pi^3 \hbar \sigma_{\alpha\alpha} / e^2 \tau$  (conductividad relativa).  $\sigma_\alpha^r$  permite estudiar la anisotropía de la conductividad (de la Mora et al. 2002), que en el material  $Sr_2FeMoO_6$ , no existe. También permite medir como afecta a la conductividad los cambios en la estructura de bandas. En particular en este estudio se verá como cambia la  $\sigma_\alpha^r$  al aplicar un campo magnético externo.

## Referencias

- P.B. Allen, T.P. Beaulac, F.S. Khan, W.H. Butler, F.J. Pinski, J.C. Swithart, **Phys. Rev. B** **34**(1986)4331
- P.B. Allen, **Phys. Rev. B** **36**(1987)2920
- P.B. Allen, W.E. Pickett, H. Krakaver, **Phys. Rev. B** **37**(1987)3926
- P.B. Allen, W.E. Pickett, H. Krakaver, **Phys. Rev. B** **37**(1988)7482
- O.K. Andersen, **Phys. Rev. B** **12**(1975)3060
- O.K. Andersen, "The Electronic Structure of Complex Systems" (P. Phariseaw and W.M. Temmerman, eds.) Plenum Press, New York(1984)
- O.K. Andersen, O. Jespen, and M. Sob, "Electronic Band Structure and its Applications" ,(M. Yussouf, ed) Springer, Berlin, (1986) pag. 1.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid state Physics", Holt-Saunders International Editions, New York, (1976) (Cap. 13)
- Blaha, K. Schwarz, p. Sorantin, s.B. Trickey, **Comput. Phys. Commun.** **59**(1990)399.
- J, Callaway, "Quantum Theory of the Solid State", second edition, Academic Press, INC. USA (1991)
- P. Hohenbreg, And W. Kohn, **Phys. Rev. B** **136**(1964)864
- J.D. Jackson, "Clasical Electrodynamics", John Wiley and Sons, Inc. New York. (1998)
- R.O. Jones and O. Gunnarsson, **Reviews of Modern Physics**, Vol.61, No.3(1989)689.
- D.D. Koelling, and G.O. Arbman, **Phys. F5**(1975)2041.
- W. Kohn, and N. Rotoker, **Phys. Rev.** **94**(1954)1111.
- W. Kohn, and L.J. Sham, **Phys. Rev. A**, **140**(1965)1133
- J. Korringa, **Physica** **13**(1947)392.
- D.C. Langreth and M.J. Mehl, **Phys. Rev B**, **28**(1983)1809.
- M. Levy, **Int. J. Quantum Chem. S23**(1989)617.

- Pablo de la Mora, Miguel Castro y Gustavo Tavizon, **Journal of Solid State Chemistry** **169**(2002)168-175
- J.P. Perdew, in **Electronic structures of Solids**, Editado por P. Ziesche and H. Eschrig (Akademic Verlag, Berlin) (1991) pag.11
- J.P. Perdew and Y. Wang, **Phys. Rev. B** **45**(1992)13244.
- J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Person and D.J. Singh, **Phys. Rev. B**, **46**(1992)6671.
- J.P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof **Phys. Rev. Lett.** **77**(1996)3865.
- J.C. Slater, **Phys. Rev.** **51**(1937)794.
- H.L. Skriver, "**The LMTO Method**", Springer, New York (1984).
- Y. Wang and J.P. Perdew, **Phys. Rev B** **43**, (1991)8911.
- E. Wigner, and F. Seitz, **Phys. Rev.** **43**(1933)804.
- E. Wigner, and F. Seitz, **Phys. Rev.** **46**(1934)509.
- A.R. Williams and J. Kübler, **Phys. Rev. B** **19**(1979)6094.
- E. Wimmer, H. Krakaver, M. Weinert, and A.J. Freeman, **Phys. Rev.** **24**(1981)864.
- J.M. Ziman, "**Electrons and Phonons**", Oxford University Press, New York. (1960)

## **CAPÍTULO III**

### **La Perovskita Doble $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$**

Introducción

La estructura cristalina de la familia  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$

Cálculo de la estructura electrónica del  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Cálculo de la estructura electrónica con momento magnético fijo

Cálculo de la conductividad eléctrica

Discusión de resultados

Referencias

## Introducción

La magnetorresistencia colosal en perovskitas con metales de transición (Von Helmolt et al. 1993), en particular la manganita, ha atraído la atención en la última década debido a su aplicación potencial en dispositivos de magnetotransporte y la importancia del mecanismo físico que le da origen. Sin embargo, para su aplicación lo ideal es que sean operables a temperatura ambiente y campos magnéticos bajos. En este sentido la magnetorresistencia vía tunelaje (MRT) ha obtenido mayor atención que la MRC. Para que un material observe las propiedades anteriores, lo ideal es que tenga una estructura electrónica que muestre ser un medio metal con temperatura de Curie ( $T_C$ ) alta (ambiente). Aunque algunas manganitas sean medios metales (Park et al. 1998), muchas de ellas tienen  $T_C$  bajas y necesitan campos magnéticos altos.

Algunos óxidos de la familia de la perovskita doble  $A_2B'B''O_6$ , con A un metal alcalino y B's metales de transición, se ha predicho que pueden presentar ferromagnetismo y ser medio metal (Pickett 1998), con alto grado de espín polarizado al nivel de Fermi, por lo que son posibles candidatos para dispositivos de magnetotransporte basado en el espín de los electrones de conducción.

En 1998 fue reportado por Kobayashi et al. que la perovskita  $Sr_2FeMoO_6$  muestra una gran MRT y además se predijo ser un ferrimagnético y medio metal, con temperatura de Curie  $T_C = 415K$ . La perovskita doble  $Sr_2FeMoO_6$  puede ser considerada como una alternativa a la manganita para aplicaciones prácticas.

La estructura ideal de  $Sr_2FeMoO_6$  puede ser vista como un arreglo de octahedros  $FeO_6$  y  $MoO_6$  alternados a lo largo de las tres direcciones, coincidiendo los octahedros en los vértices (compartiendo oxígenos), el espacio vacío entre ocho octahedros es ocupado por Sr (ver figura 3.1). La estructura ferrimagnética puede ser descrita como un ordenamiento paralelo de los momentos magnéticos de  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ), acoplada en forma antiferromagnética con  $Mo^{5+}$  ( $S = 1/2$ ), en este modelo ideal el momento magnético a temperatura baja podría ser de  $4.0 \mu_B$  (Saitoh et al. 2002) por fórmula unitaria (f.u.), aunque experimentalmente se han obtenido valores de alrededor de  $3.7 \mu_B$  (Kobayashi 1998, Balcells et al. 2001 y

Tomioka et al. 2000). Lo que es atribuido a un ligero desorden de los sitios de Fe y Mo (se intercambian los sitios) (Sánchez et al. 2002).

La magnetorresistencia ha sido medida para una muestra policristalina por Kobayashi et al. (1998) quien reporta  $MR = -42\%$  (4.2K, 7T) y  $MR = -10\%$  (300K, 7T) y Niebieskikwiat (2000) que obtiene el valor de  $-4.7\%$  (14KG a temperatura ambiente). En ambos casos la magnetorresistencia es atribuida a la dispersión de espines al realizar tunelaje intergranular o entre dominios magnéticos.

En la presente tesis se propone indagar la participación de la conductividad eléctrica intrínseca del material a la magnetorresistencia reportada para el material policristalino (como se ha dicho: el efecto magnetorresistivo se atribuye al efecto de dispersión en el tunelaje de los portadores con espín polarizado). Para esto se fuerza al material (en forma teórica) a tener momento magnético diferente a la predicción teórica ( $4.0 \mu_B/c.u$ ), esto se logra con el programa WIEN2k, el cual permite forzar la convergencia del programa a los momentos magnéticos predeterminados, en particular 3.5, 4.1, 4.25, 4.5 y  $5.0 \mu_B$  por celda unitaria. Con la información que resulta de los cálculos de la estructura electrónica del material con diferentes momentos magnéticos, se calcula el cambio de la conductividad eléctrica del estado base 4.0 a 4.1, 4.5 y  $5.0 \mu_B$  obteniendo una reducción del 28.2% de la conductividad eléctrica en el espín minoritario, al cambiar el momento de 4.0 a  $5.0 \mu_B$ ; pero en el mayoritario se incrementa de 0.0 ( $4.0 \mu_B$ ) a 7.546 ( $5.0 \mu_B$ ) (conductividad relativa). Este cambio es muy pequeño comparado con la magnetorresistencia reportada de  $-42\%$  a 4.2 K y 7T (Kobayashi et al., 1998) en una muestra policristalina ( $+4.4\%$  de cambio en la conductividad total cuando se varía el momento de 4.0 a  $4.1 \mu_B$ ); además se observa que la conductividad total se reduce cuando el momento se incrementa ( $-9.1\%$  de cambio en la conductividad total al llevar el momento a  $5.0 \mu_B$ ). Por lo que se espera que para momentos magnéticos menores, muy cercanos a  $4.0 \mu_B$ , se pueda observar cambios más importantes. Así que el material podría presentar MR intrínseca y no sólo el efecto de dispersión de los portadores con espín polarizado.

Al forzar el material a tener momento magnético de  $5\mu_B/c.u$  el acoplamiento magnético cambia de ferrimagnético (para  $4\mu_B/c.u$ ) a ferromagnético (para  $5\mu_B/c.u$ ) entre los iones de Fe y Mo, este cambio de ordenamiento magnético está relacionado con la generación de hoyos lo que produce el efecto magnetorresistivo intrínseco haciendo cambiar el material de medio-metal a metal.

Los campos necesarios para lograr dichos momentos magnéticos por celda unitaria son del orden de miles de Teslas, lo que muestra que el acoplamiento antiferromagnético entre los iones de Fe y Mo es muy fuerte, el acoplamiento en  $Sr_2FeMoO_6$  es más fuerte que en la perovskita de manganita:  $J = 18meV$  en  $Sr_2FeMoO_6$  (Sarma et al. 2000) y  $J = 12.5meV$  en la manganita (Priya et al. 1999). Así que el efecto magnetorresistivo intrínseco está fuera de los alcances experimentales y por tanto no figura en las mediciones realizadas a muestras policristalinas.

### La Estructura Cristalina de la Familia $A_2B'B''O_6$

La perovskita doble pertenece a la familia de  $A_2B'B''O_6$ , donde A puede ser algún metal alcalino o tierra rara. En la perovskita tradicional los sitios B están

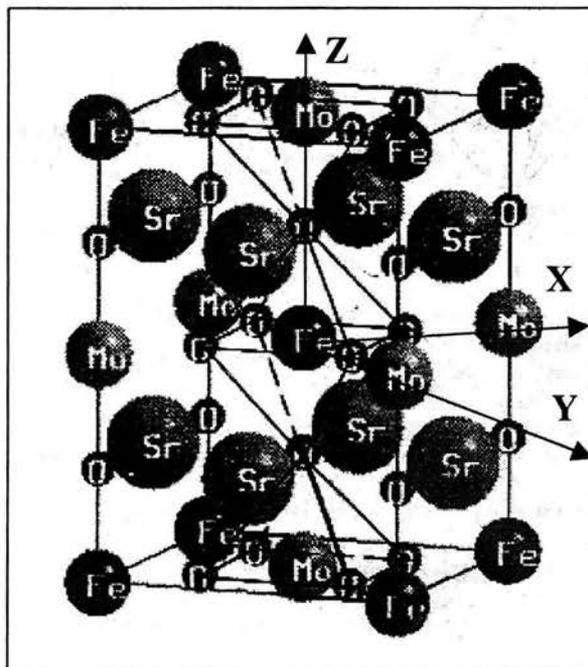


Figura 3.1. Se muestra el doble de la unidad química de la estructura cristalina de  $Sr_2FeMoO_6$ . Con constante de red  $a = 7.8824\text{\AA}$ . se muestra la celda BCC en vez de FCC por razones de simplicidad.

ocupados por un metal de transición, en este caso son ocupados alternadamente por dos metales de transición diferentes B' y B'' interconectados por oxígenos, es decir, existen octahedros B'O<sub>6</sub> y B''O<sub>6</sub> alternados. Para el caso de interés los sitios B' y B'' están ocupados por Fe<sup>3+</sup> y Mo<sup>5+</sup> respectivamente y el sitio A ocupado por Sr (ver la estructura cristalina figura 3.1).

La perovskita Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> es conocida como conductor ferrimagnético con temperatura de transición magnética de (T<sub>C</sub>) 410-450 K [Galasso 1966, Patterson et al. 1963 y Iton 1996].

El material Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> es reportado como un medio metal [Kobayashi et al. 1998], dado el alto grado de espín polarizado de los portadores de carga, la resistencia es fuertemente influenciada por la aplicación de un campo magnético. Esto es posible porque el efecto de dispersión presente al tunelar de un dominio a otro con orientación diferente. Al aplicar un campo magnético pequeño los dominios pueden ser alineados y el efecto de dispersión es reducido. Por lo que ha sido propuesto como candidato para presentar magnetorresistencia colosal a bajos campos magnéticos.

### **Cálculo de la Estructura Electrónica del Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>**

El cálculo de la estructura electrónica se realiza con el programa WIEN2k, el cual usa el método FP-LAPW, que como ya fue mencionado en el Capítulo II, está basado en funcionales de la densidad y tiene la aproximación de gradiente generalizado y los cálculos se realizan en el esquema de espín polarizado.

La estructura cristalina está constituida por 4 átomos diferentes en una celda cúbica centrada en las caras que pertenece al grupo de simetría 225 Fm-3m con 48 operaciones de simetría y la constante de red  $a = 7.8824\text{\AA}$ , se muestran las posiciones de los átomos en la tabla 3.1, y los radios muffin-tin usados en el programa WIEN2k. Se hicieron dos aproximaciones a la estructura cristalina: 1) en la estructura real los oxígenos están desplazados ligeramente hacia el Mo, en esta estructura los oxígenos se colocaron justo a la mitad de separación de Fe y Mo, 2) la estructura real es tetragonal,  $a = b \neq c$ , con  $c$  ligeramente mayor que  $a$ , 5% (ver

Capítulo I, sección "La magnetorresistencia en  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ "; sin embargo se optó por la celda cúbica debido a que tiene más simetría simplificando los cálculos y no altera de manera importante la estructura electrónica.

**Tabla 3.1. Las posiciones de los átomos en la celda FCC en fracción de la constante de red  $a=7.8824 \text{ \AA}$  y los radios muffin-tin.**

<b>Átomo</b>	<b>Posiciones x, y, z</b>	<b>Radio Muffin-tin [ua]</b>
Fe	0.0000, 0.0000, 0.0000	1.9
Mo	0.5000, 0.0000, 0.0000	1.9
Sr	0.2500, 0.2500, 0.2500	2.0
	0.2500, 0.2500, 0.7500	
	0.2500, 0.0000, 0.0000	
	0.0000, 0.2500, 0.0000	
O	0.0000, 0.0000, 0.2500	1.82
	0.7500, 0.0000, 0.0000	
	0.0000, 0.7500, 0.0000	
	0.0000, 0.0000, 0.7500	

El cálculo se realiza con la AGG (Perdew et. al 1996), el cual determina el potencial de intercambio y correlación, también se selecciona la energía de corte o separación entre los estados de valencia y del "core" (capa llena) en-6.0 Ry. Otro parámetro importante es el número de funciones base, el que está determinado por el producto  $Rk$  ( $R$  es el radio mínimo de las esferas y  $k$  es el máximo vector de onda) cuyo valor óptimo se encuentra entre 6 y 10, se elige  $Rk = 7$ , y se calculan los valores propios para 500 puntos  $k$  dentro de la zona de Brillouin. La aproximación de espín polarizado, implica que se calculan por separado los dos tipos de espín, mayoritario y minoritario (arriba y abajo respectivamente). Se toma como criterio de convergencia que la diferencia de la función de densidad de carga de las dos últimas iteraciones sea menor a 0.0001.

Una vez convergido el sistema resulta que el estado base del sistema tiene momento magnético por celda unitaria de  $4\mu_B$ , donde el momento magnético total se distribuye por átomo y zona intersticial como muestra la tabla 3.2, en la cual se puede ver el ordenamiento ferrimagnético del material.

**Tabla 3.2. Presenta el momento magnético por átomo, por ejemplo: la contribución total de los oxígenos al momento total por celda unitaria es 0.092 por 6 átomos de oxígeno (0.552).**

Momento magnético	
	por átomo $\mu_B$
<b>Intersticial</b>	0.052
<b>Fe</b>	3.646
<b>Mo</b>	-0.248
<b>Sr</b>	-0.002
<b>O</b>	0.092
<b>Total</b>	4.000

La distribución de carga es otro resultado inmediato de la convergencia del sistema (ver tabla 3.3).

**Tabla 3.3. Se presenta la distribución de carga por tipo de átomo y zona intersticial.**

	Espín mayoritario	Espín minoritario	Total
<b>Intersticial</b>	7.180	7.128	14.308
<b>Fe</b>	13.630	9.984	23.614
<b>Mo</b>	18.807	19.055	37.862
<b>Sr</b>	17.360	17.362	34.721
<b>O</b>	3.944	3.851	7.795
<b>Total</b>	60.921	57.380	118.301

Converge con energía de Fermi de  $E_F = 0.61151$  Ry y energía total del sistema es  $E_T = -24267.799628$  Ry.

### ***Densidad de Estados***

Una vez convergido el sistema se puede obtener más información del mismo, como la densidad de estados y estructura de bandas, ambas se pueden obtener con herramientas del mismo programa computacional.

La densidad de estados (ver figura 3.2) calculada por FP-LAPW, muestra la naturaleza de medio metal y el estado ferrimagnético, con momento magnético por celda unitaria de  $4.0\mu_B$ .

De la gráfica de densidad de estados se puede observar que en los portadores mayoritarios (espín arriba) existe una brecha al nivel de Fermi de aproximadamente  $0.65\text{eV}$ ; por debajo del nivel de Fermi ( $-2.0$  a  $-0.2$  eV) la principal contribución es Fe:3d<sub>eg</sub>, seguida en menor proporción por Mo:4d<sub>eg</sub>. Por arriba de Fermi ( $0.5$  a  $1.5$  eV) la contribución principal es Mo:4d<sub>t<sub>2g</sub></sub> y la contribución del Fe es muy pequeña. Mientras los portadores minoritarios (espín abajo) presentan una significativa densidad de estados en torno del nivel de Fermi, compuesta principalmente por orbitales Mo:4d<sub>t<sub>2g</sub></sub>, Fe:3d<sub>t<sub>2g</sub></sub> y en mínima cantidad por O:2p. Existen estados híbridos Fe:3d-O2p para los portadores mayoritarios por debajo de nivel de Fermi y Mo:4d-O:2p para portadores minoritarios por arriba del nivel de Fermi al igual que Fe:3d-O:2p. La densidad de estados concuerda con lo reportado por Saitoh et al. (2002) y Kobayashi et al. (1998).

Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

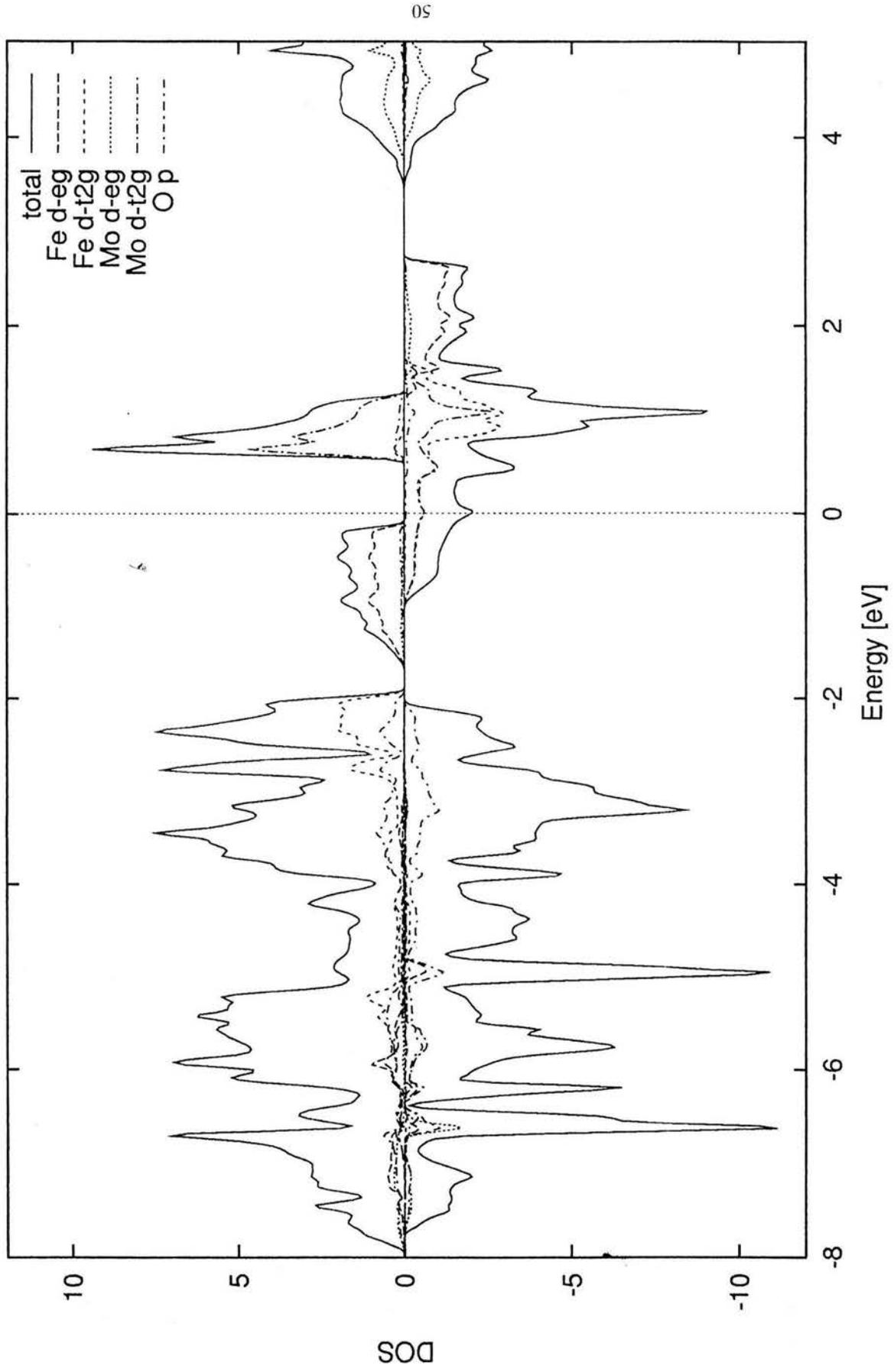


Figura 3.2. Densidad de estados de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, con momento magnético de 4μ<sub>B</sub>.

### **Estructura de Bandas de Energía**

Se calcula la estructura de bandas para la trayectoria: W, L,  $\Lambda$ ,  $\Gamma$ ,  $\Delta$ , X, Z, W y K, las coordenadas de los puntos se muestran en la tabla 3.4, (ver figura 3.3 a y b). En el espín mayoritario se muestra, como ya se ha dicho, la brecha al nivel de Fermi lo que hace que sea aislante en este canal. La banda de los portadores con espín minoritario muestra conductividad metálica isotrópica, donde la principal contribución es el estado  $dt_{2g}$  de Mo y Fe. Es posible que el canal de espín para arriba pueda presentar semiconductividad dado que la diferencia de energía al nivel de Fermi es muy pequeña, 0.65eV (Niebieskikwiat et al. 2000, reporta comportamiento semiconductor de 300 a 900 K). Además es importante hacer notar que no es necesario promover un electrón al otro lado de la brecha para crear hoyos; sino sólo al otro canal (minoritario).

**Tabla 3.4. Coordenadas de los puntos k en la zona de Brillouin entre los que se calcula las bandas, se presentan en fracción del vector recíproco.**

	Kx	Ky	Kz
<b>W</b>	1.0000	0.5000	0.0000
<b>L</b>	0.5000	0.5000	0.5000
$\Lambda$	0.2500	0.2500	0.2500
$\Gamma$	0.0000	0.0000	0.0000
$\Delta$	0.5000	0.0000	0.0000
<b>X</b>	1.0000	0.0000	0.0000
<b>Z</b>	1.0000	0.2500	0.0000
<b>K</b>	0.7500	0.7500	0.0000

La contribución de los estados atómicos (d del Fe y Mo y p del O) a las bandas se puede ver en la figura 3.4, la contribución se representa por el tamaño del círculo.

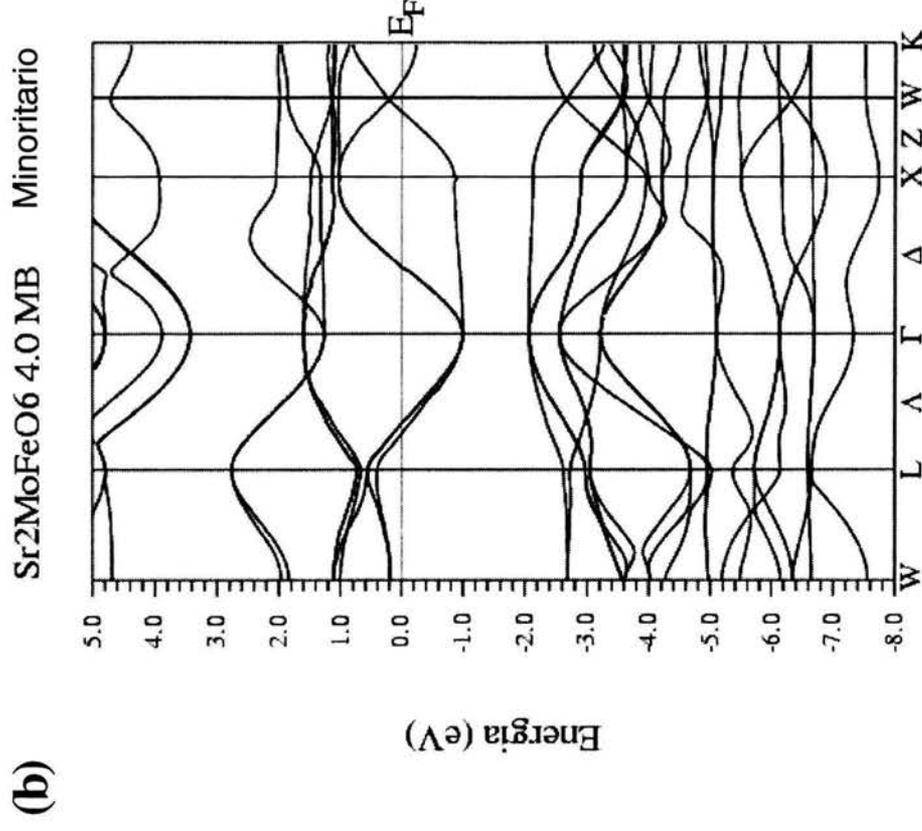
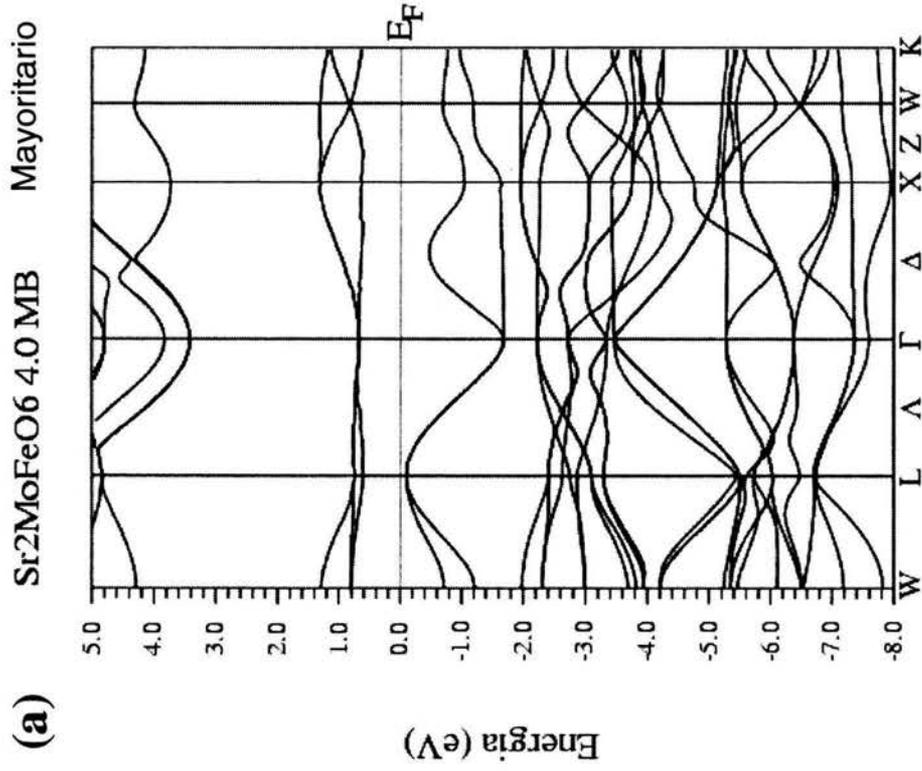
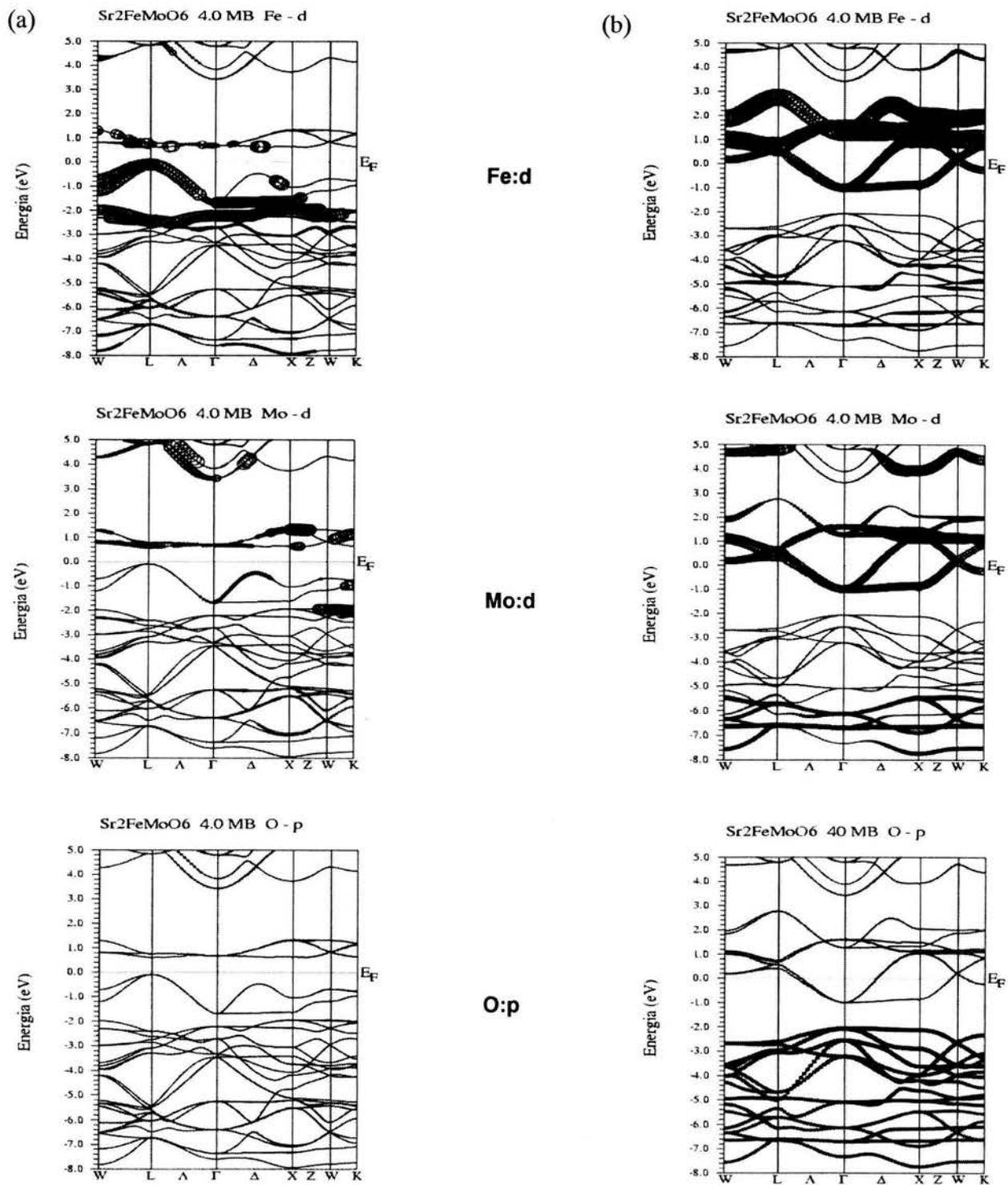


Figura 3.3. Se presenta la estructura de bandas. (a) Con espín mayoritario y (b) con espín minoritario.



**Figura 3.4.** Muestra la contribución de los estados d de los átomos Fe y Mo y p del O a las bandas, la contribución está representada por el tamaño de los círculos. (a) espín mayoritario y (b) minoritario.

En los portadores minoritarios (figura 3.4b) los estados Fe:d y Mo:d están presentes en el intervalo -1.0 a 2.7 eV de manera importante, a diferencia del estado O:p el cual tiene una presencia mínima. El estado Mo:d también está presente en -7.6 a -5.4 eV, en menor grado que en el intervalo anterior; pero en cantidad importante. El estado O:p la mayor contribución la presenta en energías bajas, en el intervalo a -8 a -2.2 eV.

Para los estados con espín para arriba (figura 3.4a), el estado Fe:d presenta contribución en -2.8 a -0.2 eV, así como en el intervalo 0.6 a 1.4 eV. El estado Mo:d presenta la mayor contribución entre 0.6 a 1.4 eV y el O:p no presenta contribución importante en ninguna región. Es importante hacer notar que la gráfica 3.4a presenta ruido, por lo que es más confiable observar la densidad de estados (figura 3.2).

La coordinación octahédrica del oxígeno genera un campo cristalino el cual divide el estado d en  $d_{eg}$  y  $d_{t_{2g}}$ , como se puede observar en la figura 3.2 en donde se observa que el estado Fe: $d_{t_{2g}}$  espín para abajo está semilleno al igual que el estado Mo: $d_{t_{2g}}$  con espín para abajo; mientras que el Fe: $d_{eg}$  con espín para abajo, está vacío en el intervalo 1.0 a 2.8 eV; lo mismo sucede para Mo: $d_{eg}$  espín para abajo. De esto se observa que la conductividad en el espín para abajo, se debe a los portadores de los estados Fe: $d_{t_{2g}}$  y Mo: $d_{t_{2g}}$  y una ligera contribución de O:p como ya se mencionó con anterioridad. Dado que el Fe tiene capa 5d semi-llena (ocupados todos los mayoritarios), estos electrones se estabilizan generando una brecha al nivel de Fermi y por arriba de esta energía ya no hay contribución del Fe a la densidad de estados del espín mayoritario.

### **Cálculo de la Estructura Electrónica con Momento Magnético Fijo**

El programa WIEN2k permite fijar el momento magnético por celda unitaria. El material fue forzado a convergir con momentos magnéticos de 3.5, 4.1, 4.25, 4.5 y 5.0  $\mu_B$ ; obteniendo una interesante variación en la densidad de estados (ver figura 3.5). Es importante mencionar que la gráfica de la figura 3.5 presenta error

en la determinación del nivel de Fermi para los momentos 3.5, 4.1, 4.25, 4.5 y  $5.0\mu_B$ ; la corrección y aclaraciones necesarias se presentan más adelante. La densidad de estados de espín mayoritario se desplaza hacia la izquierda conforme se incrementa el momento magnético, aparentemente no hay cambio en la anchura de los cuerpos; sin embargo la densidad para los espines minoritarios no presentan desplazamiento, pero sí variación en la anchura de los cuerpos y un anclaje al nivel de Fermi de la singularidad presente en la densidad. Es interesante observar que en el intervalo que va de  $-2.0\text{eV}$  hasta poco arriba del nivel de Fermi las densidades son prácticamente iguales. También se observa, que para el momento forzado de  $3.5 \mu_B$  presenta conductividad en ambos canales.

El momento magnético de la celda unitaria es distribuido entre los diferentes átomos y la zona intersticial como muestra la tabla 3.5. Así mismo se muestra que el mayor momento lo tiene el Fe, el cual aumenta al aumentar el momento por celda unitaria. En el caso Mo el momento magnético cambia continuamente desde  $-0.248$  (en  $4\mu_B$ ) a  $+0.263$  (en  $5\mu_B$ ) pasando de un acoplamiento ferrimagnético a uno ferromagnético.

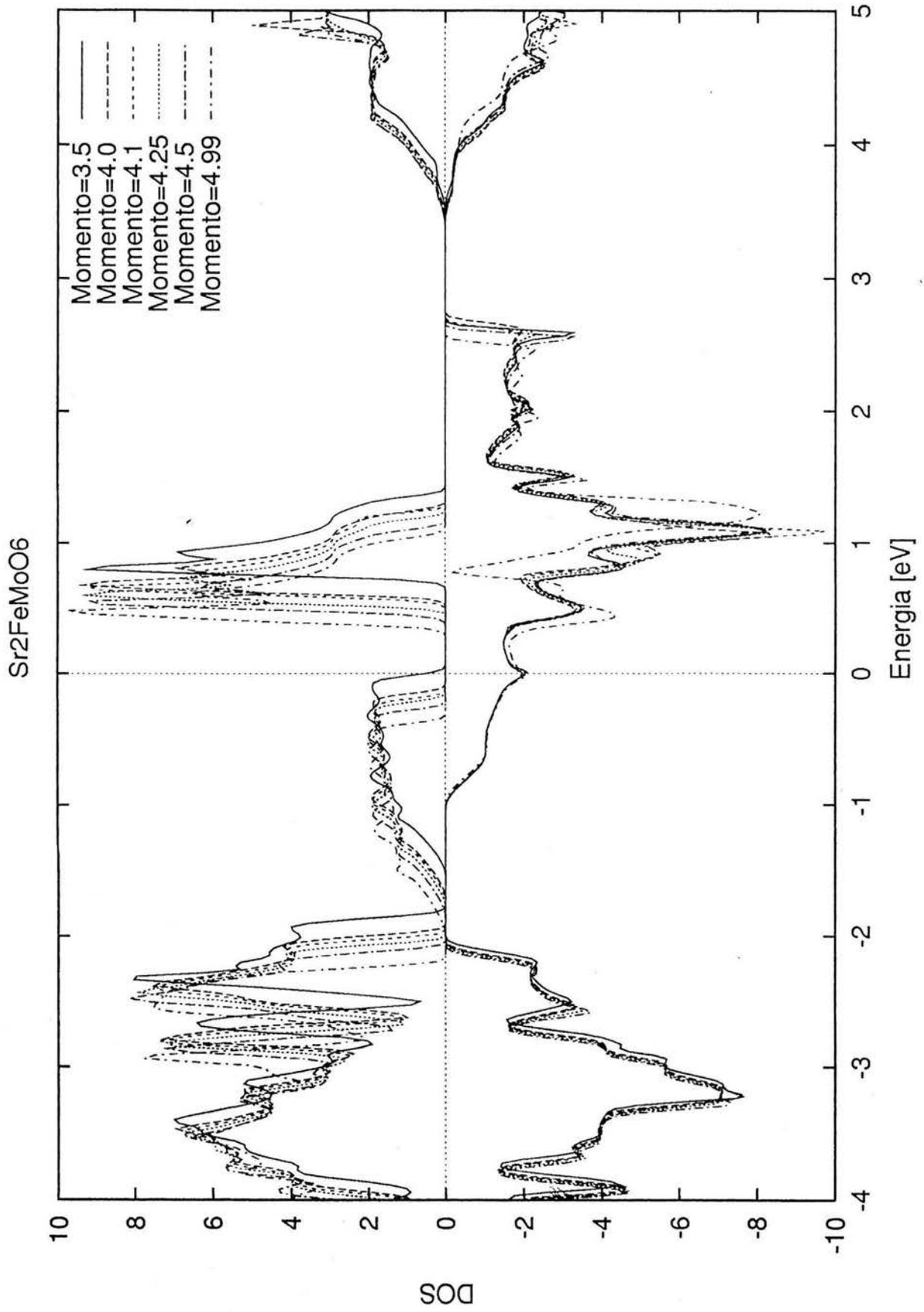


Figura 3.5. Muestra la variación de la densidad de estado total al variar el momento magnético por celda unitaria

**Tabla 3.5. Distribución del momento magnético en la celda unitaria. La última columna muestra la diferencia entre los estados con momento 4.0 y 5.0.**

	3.5 $\mu_B$	4.0 $\mu_B$	4.1 $\mu_B$	4.25 $\mu_B$	4.5 $\mu_B$	5.0 $\mu_B$	$\Delta\mu_B$
<b>Intersticial</b>	0.015	0.052	0.079	0.120	0.185	0.312	0.260
<b>Fe</b>	3.360	3.646	3.646	3.668	3.690	3.747	0.101
<b>Mo</b>	-0.289	-0.248	-0.194	-0.113	0.018	0.263	0.511
<b>Sr</b>	-0.001	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.002
<b>O</b>	0.070	0.092	0.094	0.096	0.101	0.112	0.020
<b>Total</b>	3.505	4.000	4.100	4.250	4.499	4.998	1.000

En la tabla 3.6 se puede ver la distribución de carga para cada uno de los momentos magnéticos por celda unitaria; la región intersticial, en total, no sufre cambios. En espín para arriba el que más gana carga es el Mo con 0.265, le sigue el Fe y O con 0.038 y 0.010, respectivamente. Con espín para abajo el que más pierde es Mo con -0.246, el Fe con -0.063 y el O pierde -0.010; en el Sr los cambios son mínimos. La carga total que pierde el Fe es -0.025 y la gana principalmente el Mo con 0.019, y mínimamente el Sr y O. Pero al comparar los espines opuestos del mismo átomo, se observa que la ganancia y pérdida de carga casi son iguales; debido a esto los cambios totales por átomo son muy pequeños. El átomo que movió más carga es el Mo de espín minoritario a espín mayoritario y gana un poco de la que pierde el Fe en el minoritario.

**Tabla 3.6. Distribución de carga en cada uno de los átomos al variar el momento magnético por celda unitaria. La última columna presenta la diferencia de carga entre los momentos 4.0 al 5.0  $\mu_B$ .**

	3.5 $\mu_B$	4.0 $\mu_B$	4.1 $\mu_B$	4.25 $\mu_B$	4.5 $\mu_B$	5.0 $\mu_B$	$\Delta$
↑ INTER.	7.165	7.180	7.194	7.214	7.247	7.310	0.130
↓ INTER.	7.150	7.128	7.115	7.062	7.062	6.998	-0.130
<b>TOT.INTER.</b>	14.315	14.308	14.308	14.309	14.309	14.308	0.000
↑ Fe	13.491	13.630	13.634	13.639	13.647	13.668	0.038
↑ Mo	18.792	18.807	18.835	18.876	18.944	19.072	0.265
↑ Sr	17.360	17.360	17.360	17.360	17.360	17.361	0.001
↑ O	3.931	3.944	3.945	3.946	3.948	3.954	0.010
↓ Fe	10.131	9.984	9.979	9.971	9.957	9.921	-0.063
↓ Mo	19.081	19.055	19.029	18.990	18.926	18.809	-0.246
↓ Sr	17.361	17.362	17.361	17.361	17.361	17.361	-0.000
↓ O	3.860	3.851	3.851	3.849	3.847	3.842	-0.010
<b>TOT. Fe</b>	23.623	23.614	23.613	23.610	23.605	23.589	-0.025
<b>TOT. Mo</b>	37.873	37.862	37.864	37.866	37.870	37.881	0.019
<b>TOT. Sr</b>	34.721	34.721	34.721	34.722	34.722	34.722	0.000
<b>TOT. O</b>	7.791	7.795	7.795	7.795	7.795	7.796	0.001

### **Corrección de la gráfica de densidad de estados**

Al inicio de la presente sección se hizo ver que resultaba interesante observar que la densidad de estados en espín minoritario, en torno al nivel de Fermi (desde -2.0eV hasta poco arriba de  $E_F$ ), se mostraba prácticamente igual para los diferentes momentos magnéticos por celda unitaria. Dado que no se acertaba en explicar dicho comportamiento, se comentó el caso con el Dr. Goodenough, en el congreso de la American Physical Society del 2003, en donde se presentó el trabajo que se reporta ahora; así también con el Dr. Blaha, unos de

los creadores del código WIEN, por vía correo electrónico. De esta conversación se detectaron los errores en que se incurrió.

El error se presenta al ejecutar los programas **lapw1** el cual se corre para cada espín (para espín polarizado) y en el caso de ejecutar el programa con momento magnético forzado se genera  $E_F$  por cada espín, lo cual es correcto; pero al calcular la densidad de estado con el programa **lapw2 -up/dn -qtl** unifica la  $E_F$  produciéndose el error. La gráfica de la densidad de estados con la  $E_F$  correctas se presenta en la figura 3.6. En donde se puede observar claramente el desplazamiento de la densidad de estados: el espín mayoritario se desplaza hacia la izquierda mientras el minoritario hacia la derecha, como era de esperarse. Además, lo más interesante es que desde el momento magnético de  $4.1\mu_B$  el material pierde el carácter de medio metal, cuando se ocupan algunos lugares del estado  $Mo:t_{2g}$  del espín mayoritario, lo que concuerda con el análisis de carga. Para el momento de  $3.5\mu_B$  también se pierde el carácter medio metal al vaciarse algunos lugares del estado  $Fe:e_g$  principalmente.

Por supuesto se modifica también la estructura de bandas para los casos con momento magnético forzado, recorriendo el nivel de Fermi. El resto de la información sigue siendo correcta.

Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

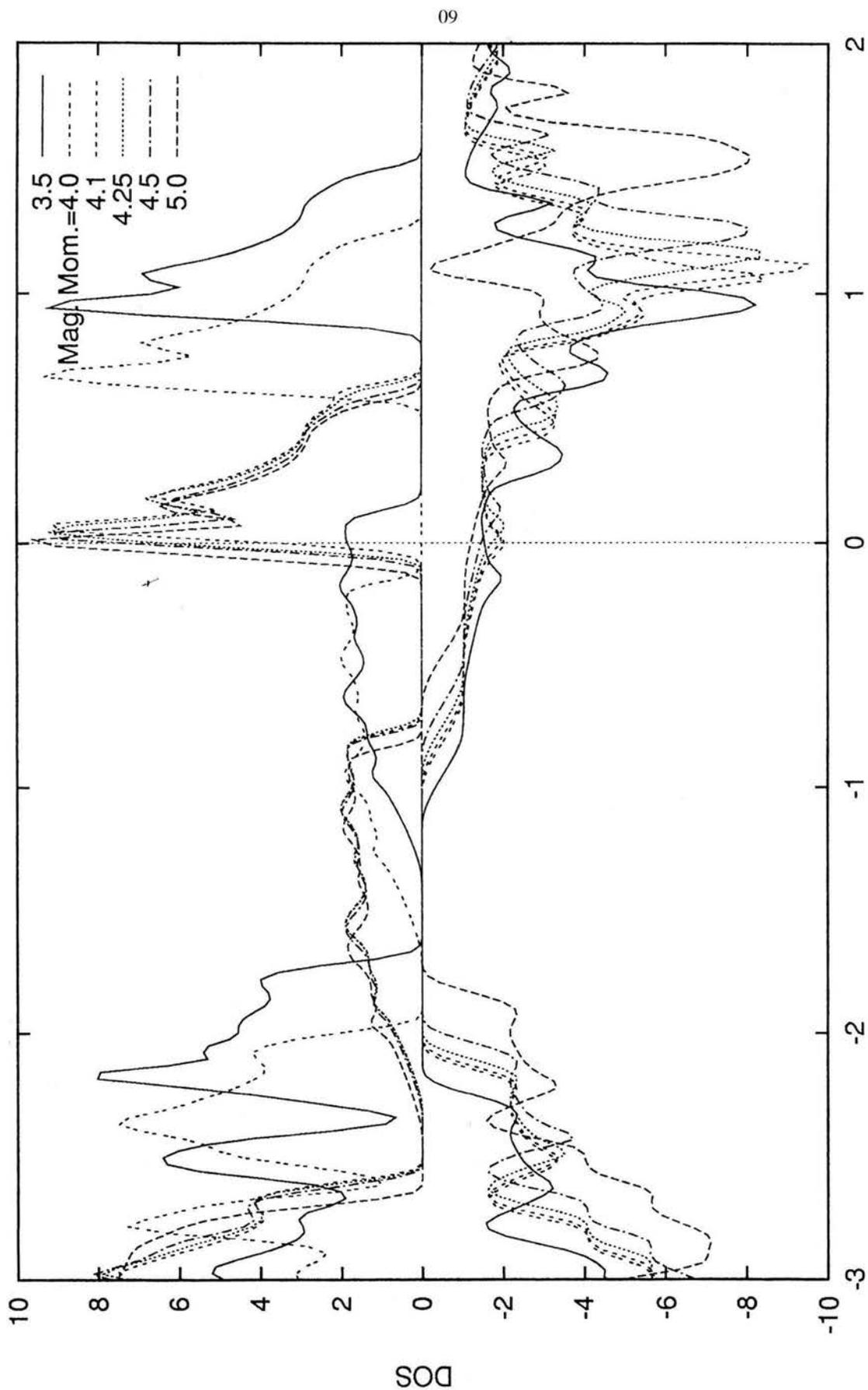


Figura 3.6. Muestra la densidad de estados para diferentes momentos magnéticos por celda unitaria, con el nivel de Fermi corregido.

## Cálculo de la Conductividad Eléctrica

La conductividad se calcula usando la ecuación siguiente (ver Capítulo II):

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2\tau(\epsilon_F, T)}{4\pi^3\hbar} \int ds_{\alpha} \sum_i |v_{\alpha}^i(k_F)| \quad 3.1$$

con

$$V_{\alpha}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_{\alpha}} \quad 3.2$$

donde  $\epsilon_n(k)$  es la banda de energía y  $n$  el índice de banda;  $\tau$  es el tiempo de relajación;  $s_{\alpha}$  es el área perpendicular  $k_{\alpha}$ . El tiempo de relajación  $\tau(\epsilon_F, T)$  se considera independiente de la dirección del cristal.

En este trabajo se reporta la conductividad relativa (de la Mora et al. 2002):

$$\sigma_{\alpha}^r = \frac{4\pi^3\hbar}{E^2\tau(\epsilon_F, T)} \sigma_{\alpha\alpha}. \quad 3.3$$

De acuerdo con la ecuación 3.1 el cálculo consiste en evaluar la pendiente de las bandas que cruzan el nivel de Fermi, sumarlas e integrar sobre la superficie. Para realizar la integral se calculan los valores propios de 100,000 puntos  $k$  distribuidos homogéneamente en la celda recíproca unitaria, que debido a las 48 operaciones de simetría, el número de puntos  $k$  se reduce a 2456. Estos puntos se encuentran en una tajada irreducible de la celda primitiva.

Para este cálculo se escribió un programa computacional en fortran77. La integración de la ecuación 3.1 se hace en toda la celda unitaria, para esto el programa busca los puntos equivalentes en la tajada irreducible, debido a la simetría cúbica del material todas las direcciones son equivalentes.

Dado que el interés de la presente tesis es el estudio de la conductividad eléctrica del material al ser éste expuesto a campos magnéticos, se realiza el cálculo de la conductividad para cuatro estados diferentes de magnetización del material: para  $4.0\mu_{\beta}$  (estado base),  $4.1$ ,  $4.5$  y  $5.0\mu_{\beta}$  de momento magnético por celda unitaria. Se observa una reducción de la conductividad de 28.25% al pasar de  $4.0$  a  $5.0\mu_{\beta}$ , es decir, la resistencia se incrementa con la aplicación del campo

magnético para espín minoritario (ver figura 3.7); pero en espín mayoritario la conductividad se incrementa de manera importante como se puede ver en la figura 3.8. La gráfica presenta un intervalo relativamente amplio alrededor del nivel de Fermi, para esto en vez de calcular para  $E_F$  se calcula para  $E'_F$  la que se varía de  $E_F - 0.5$  hasta  $E_F + 0.5$ , en la gráfica se observa que por debajo de  $E_F$  la conductividad de  $4.0$ ,  $4.1$ ,  $4.5$  y  $5.0\mu_B$  son paralelas, esto es debido a que las bandas, por debajo de  $E_F$ , son muy parecidas, no cambian en forma apreciable. El hecho que las líneas por debajo de  $E_F$  no muestren oscilaciones significa que hay suficientes puntos  $k$  para el cálculo. Así que el intervalo  $(-0.5, 0.5)$  muestra la estabilidad del cálculo ya que la conductividad sólo tiene sentido físico en  $E_F$ .

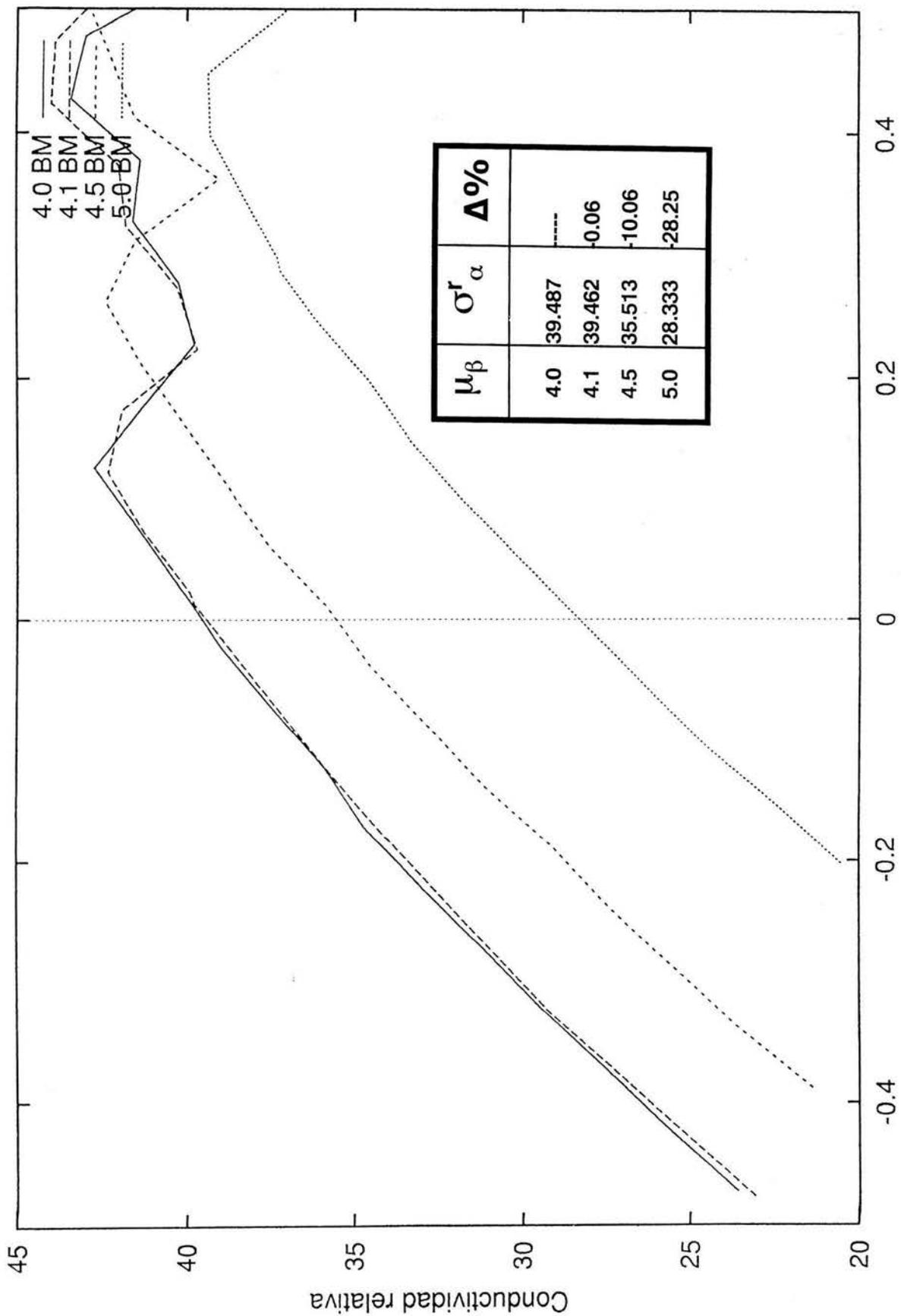


Figura 3.7. Muestra el comportamiento de la conductividad relativa para momentos magnéticos de 4.0, 4.1, 4.5 y 5.0  $\mu_\beta$  en espín minoritario.

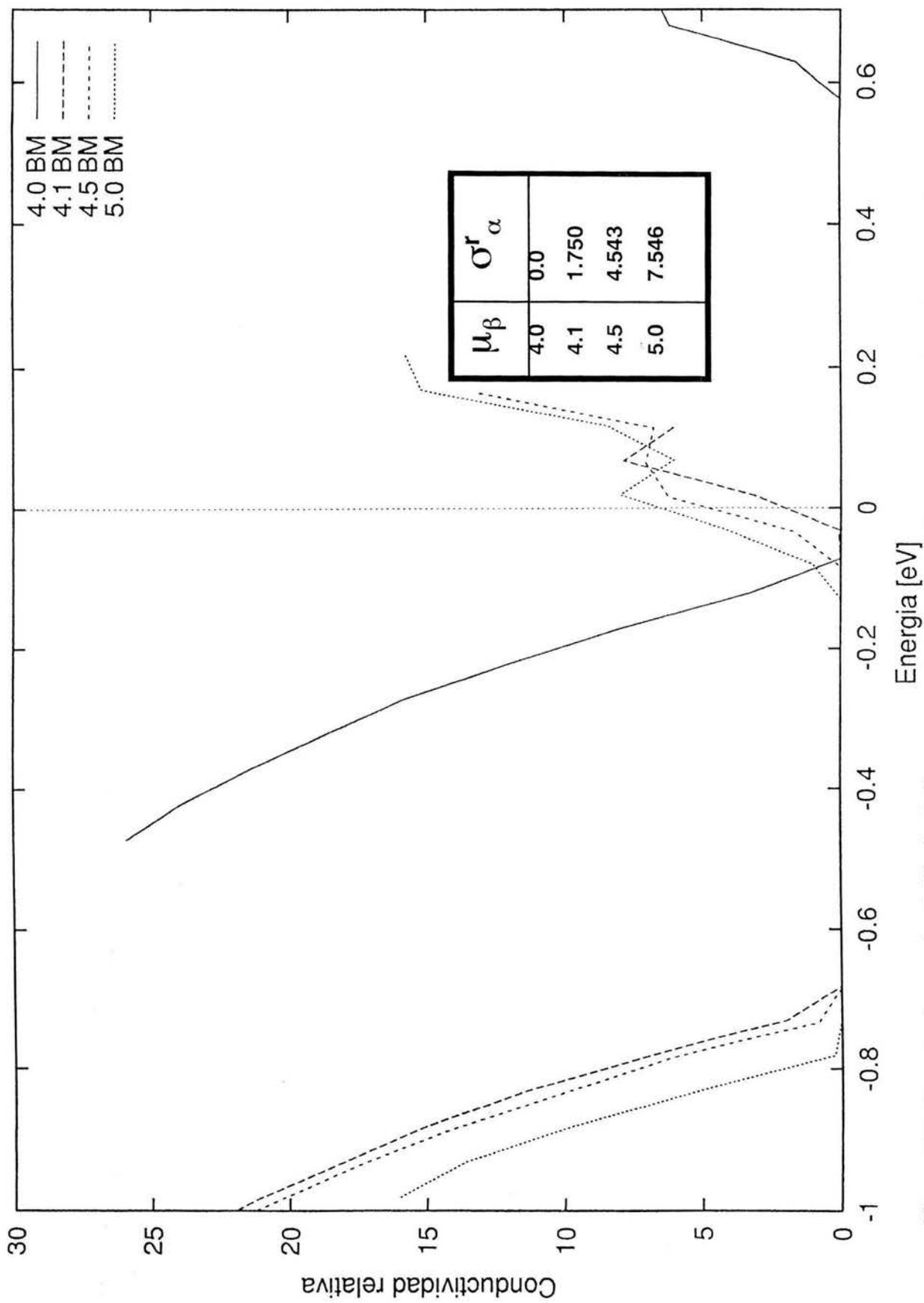


Figura 3.8. Muestra la conductividad relativa para momento magnético 4.0, 4.1, 4.5 y 5.0  $\mu_\beta$  en espín mayoritario.

Como se esperaba, después de ver la densidad de estados, existe conductividad en el espín mayoritario, el estado medio metálico se pierde. En la tabla 3.7 se muestra como cambia la conductividad total intrínseca del material.

**Tabla 3.7. Presenta la conductividad relativa para cada espín y momento magnético, el total y el cambio porcentual.**

Momento magnético [ $\mu_B$ ]	Minoritario $\sigma_{\alpha}^r$	Mayoritario $\sigma_{\alpha}^r$	Total $\sigma_{\alpha}^r$	Cambio porcentual
4.0	39.487	0.0	39.487	-----
4.1	39.462	1.750	41.212	+4.4
4.5	35.513	4.543	40.056	+1.4
5.0	28.333	7.546	35.879	-9.1

### Discusión de resultados

La corrección hecha al nivel de Fermi para los casos con momento magnético forzado (3.5, 4.1, 4.25, 4.5 y 5.0 $\mu_B$ ) cambió por completo los resultados. Dado que al inicio no se observaron cambios importantes en la conductividad cuando se calculó para 4.1 $\mu_B$ , se incrementó el momento magnético por celda unitaria hasta 5.0 $\mu_B$  y el cambio en la conductividad eléctrica fue tan sólo de 6.7% de 4.0 a 5.0 $\mu_B$ , lo que hizo pensar en que la conductividad intrínseca del material no contribuye a los grandes efectos magnetorresistivos reportados por Kobayashi (1998) y Niebieskikwiat (2000). Este resultado era interesante ya que un material con MRG, debido al efecto de frontera entre dominios, podría mostrar MR intrínseca casi cero. Sin embargo, existía la incertidumbre de por qué para espín minoritario la densidad de estados en torno al nivel de Fermi no tenía cambios, (no se recorría a energías superiores como era de esperarse). Gracias a los comentarios del Dr. Goodenough y del Dr. Blaha, se localizó y corrigió el problema, entonces se regresó a la tesis original, de que el material puede

contribuir intrínsecamente al efecto magnetorresistivo de forma importante, debido a que se da un incremento importante de la conductividad cuando el momento es de  $4.1\mu_B$ , y aún mayor cuando el momento es  $5.0\mu_B$ , en el espín mayoritario, como se vio en la sección anterior.

Del análisis de la distribución de carga (ver tabla 3.6) se observa que al modificar los momentos de  $4.0$  a  $5.0\mu_B$  se obtiene una redistribución de carga, en donde el estado  $Mo:dt_{2g}$  mayoritario gana una carga de  $0.265$ , un poco más de la que pierde los minoritarios de  $0.246$ . En el caso del  $Fe:dt_{2g}$  mayoritario gana  $0.038$  y el minoritario pierde  $0.63$ . Esto mismo se puede ver en las figuras 3.9(a) y 3.9(b) en donde se observa que la densidad parcial de los estados  $Mo:de_g$  y  $Fe:de_g$  se desplazan con la aplicación del campo magnético. Los mayoritarios se desplazan a la izquierda, mientras los minoritarios se desplazan a la derecha; pero estos estados no contribuyen a la conductividad, al menos no cuando el momento magnético se incrementa, faltaría ver cuando el momento se reduce ( $3.5\mu_B$ ), que por la gráfica de densidad de estados, es de esperarse que el estado  $de_g$  sea el causante de la conductividad, en particular el  $Fe:de_g$ .

En las figuras 3.10(a) y 3.10(b) se puede observar que el estado  $dt_{2g}$  del Fe y Mo en espín mayoritario se desplaza a la izquierda, quedando a medio llenar el estado  $t_{2g}$ . Los minoritarios se desplazan a la derecha y además se producen variaciones en la forma y tamaño de los cuerpos, esto debido a que los electrones cambian de minoritarios a mayoritarios. Dicha diferencia se puede ver en la figura 3.10 (a) y (b), en donde se pueden comparar la diferencia de áreas creadas por el cambio de espín, de minoritario a mayoritario. De esto se puede decir que la migración de los portadores de los estados  $Fe:dt_{2g}$  y  $Mo:dt_{2g}$  de espín minoritario a mayoritario es la causa del cambio de conductividad intrínseca del material.

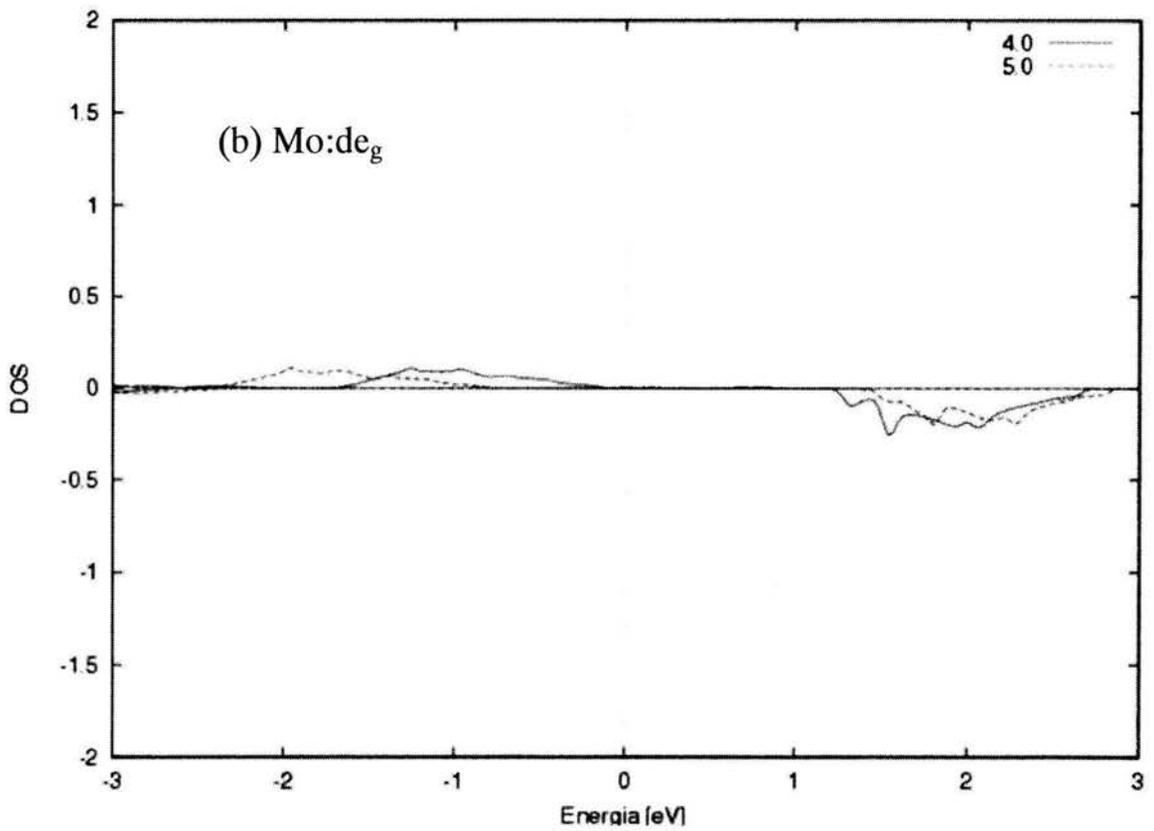
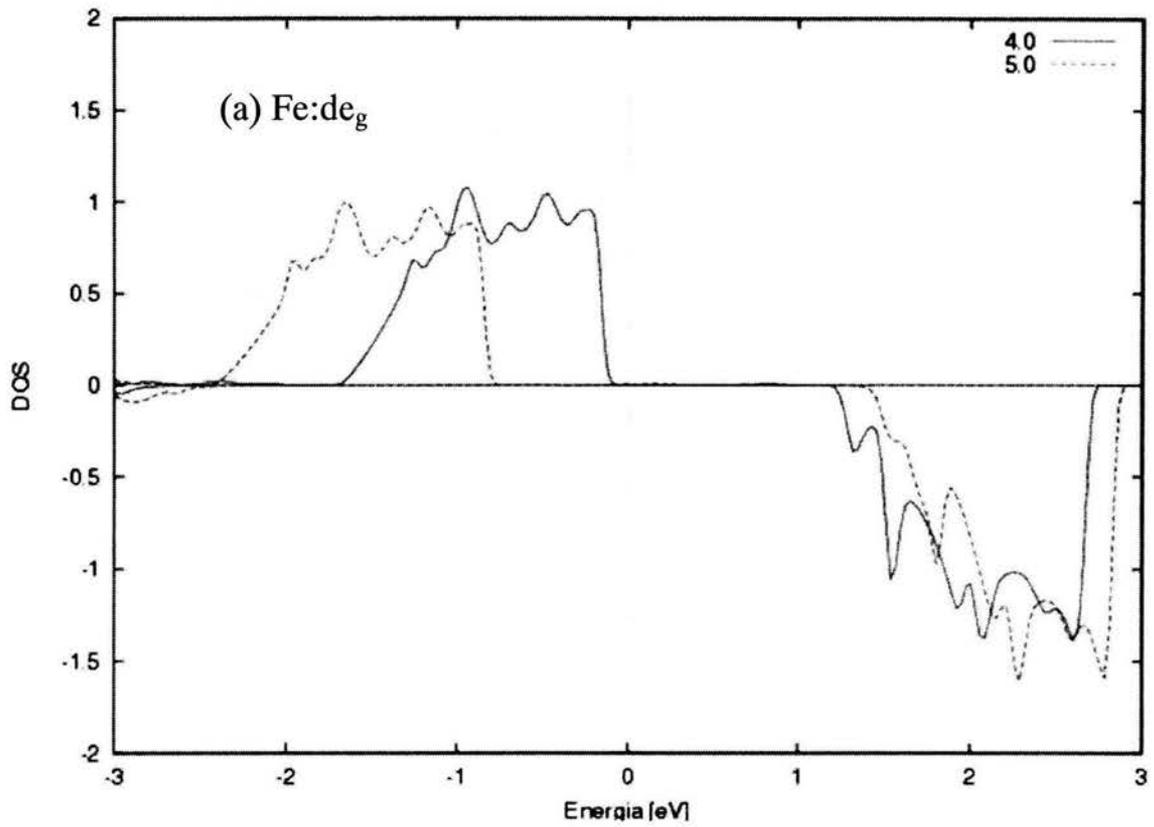


Figura 3.9. Se presenta la densidad parcial de (a) Fe:de<sub>g</sub> y (b) Mo:de<sub>g</sub>.

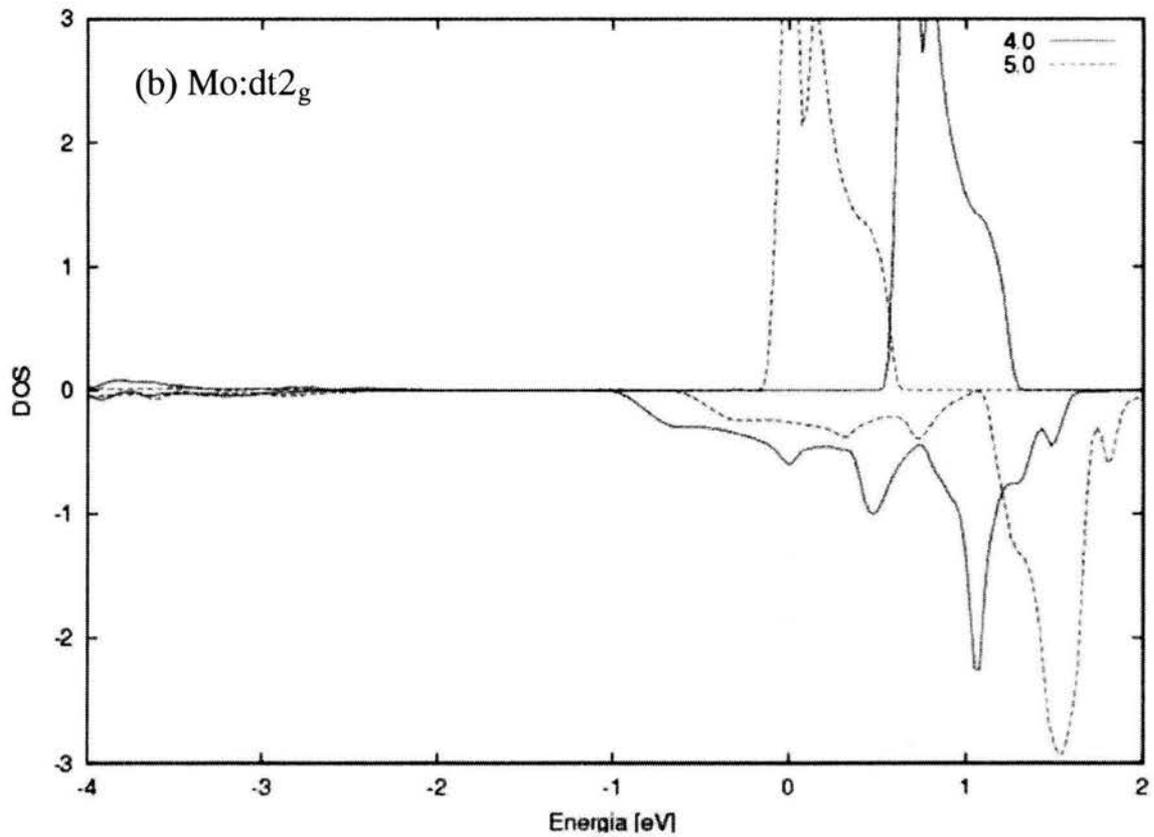
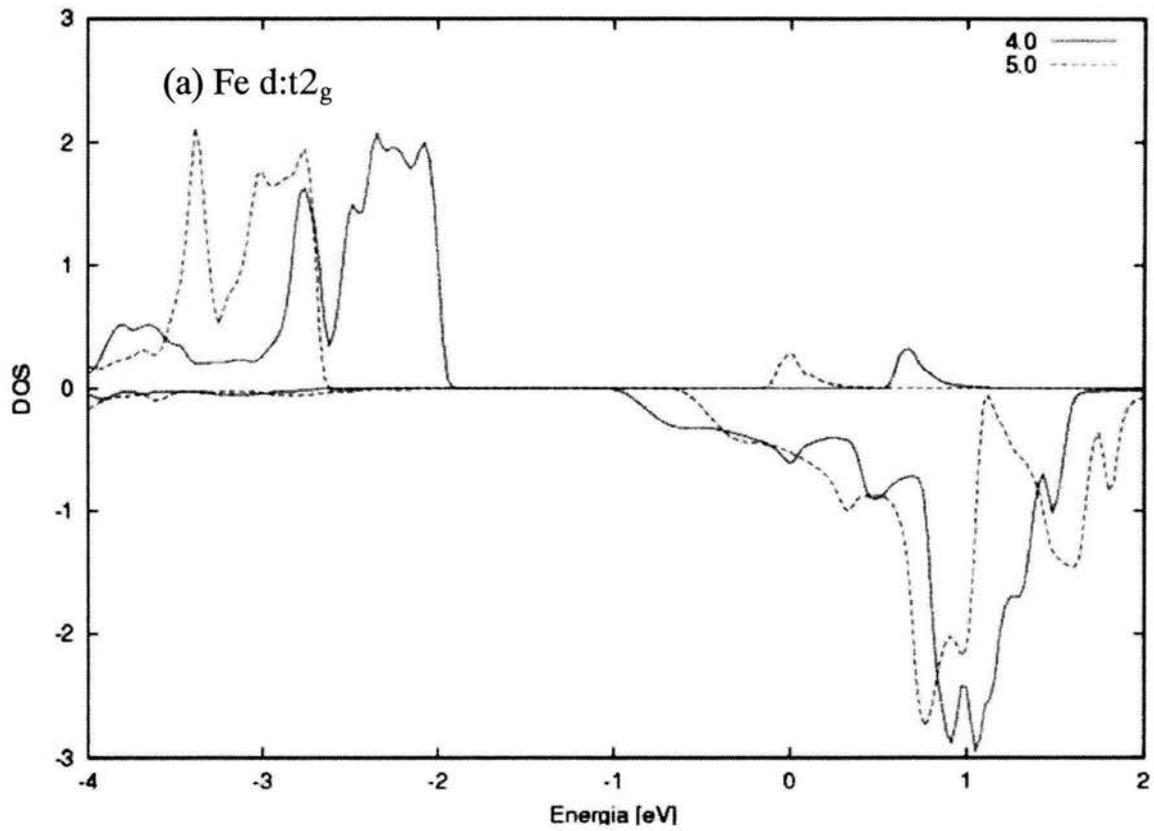


Figura 3.10. Se presenta la densidad parcial de (a) Fe:dt<sub>2g</sub> y (b) Mo:dt<sub>2g</sub>.

Ahora en cuanto al campo magnético necesario para lograr las diferentes magnetizaciones se calcula usando la relación  $E = -MH$ , en donde la  $E$  es la energía total,  $M$  la magnetización y  $H$  el campo.

**Tabla 3.8. Se presenta el cambio en la energía total, la magnetización y el campo magnético necesario para cambiar la magnetización.**

$M[\mu_B]$	$\Delta M_{/u.v.}[J/Tm^3]$	$\Delta E[Ry]$	$\Delta E_{/u.v.}[J/m^3]$	$H[T]$
3.5	66272.30776	0.003404	15151775.64	-1598.714804
4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.1	77633.2748	-0.002327	-10357867.85	5499.282209
4.25	80473.51656	-0.005962	-26537862.95	5617.981495
4.5	85207.25283	-0.012134	-54010472.9	5710.87811
5.0	94674.72537	-0.025929	-115414334.1	6095.3068

Como se observa en la tabla 3.8, los campos son muy grandes, del orden de miles de Teslas, lo que indica un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones de Fe y Mo. Existen reportes de la constante de acoplamiento,  $J = 18\text{meV}$  por Sarma et al. (2000) para  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  y para la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  de  $J = 12.5\text{meV}$  por Priya et al. (1999).

De la tabla 3.8 resulta que para lograr el estado ferromagnético ( $5\mu_B$ ) podría ser necesario un campo magnético de 6095.3T (el cual no se obtiene en un laboratorio), este campo modifica por completo la estructura de bandas. Es posible que no sean necesarios campos magnéticos tan grandes como los de la tabla 3.8, pues la conductividad más grande se presenta para momento de  $4.1\mu_B$  (4.4%) la cual se debe al espín mayoritario más que al minoritario, por lo que se propone para un futuro realizar los mismos estudios para momentos 3.9, 3.95 y  $4.05\mu_B$ .

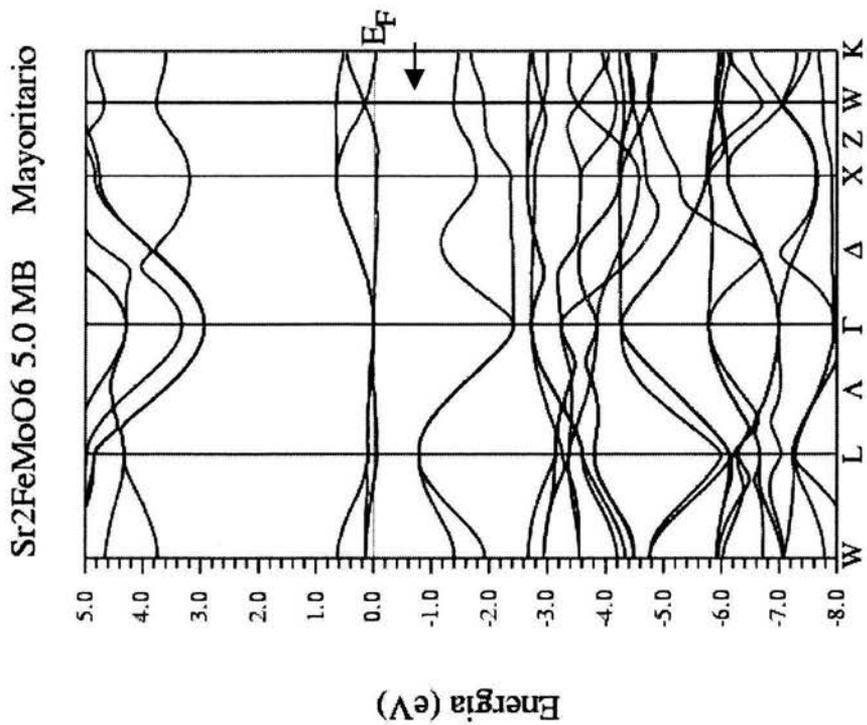
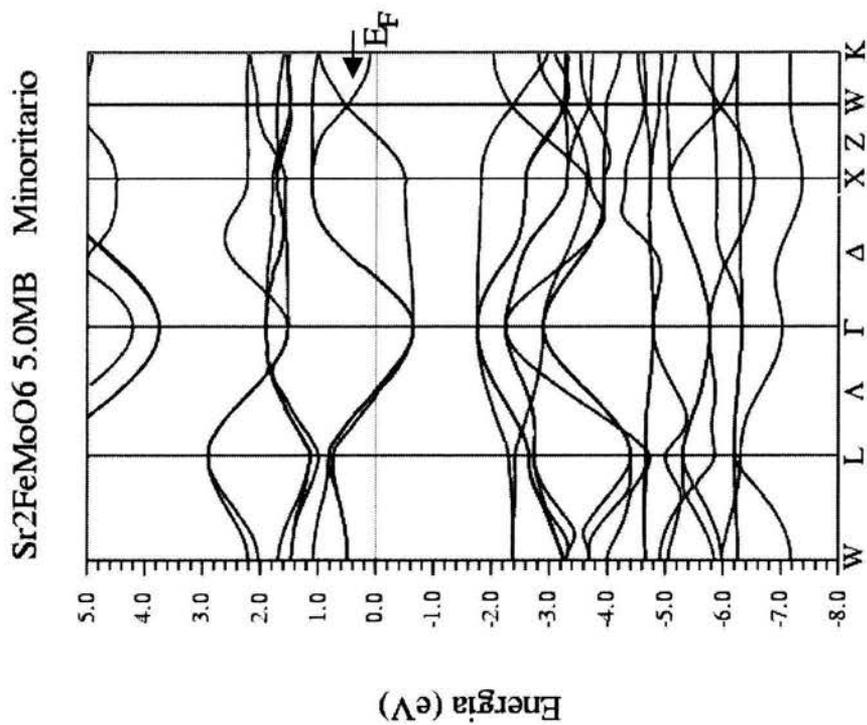


Figura 3.11. Se muestra la estructura de bandas de ambos espines con momento magnético de  $5.0\mu_B$ , la flecha indica aproximadamente el nivel de Fermi, para el momento magnético base ( $4.0\mu_B$ ).

En la figura 3.11 se puede ver el cambio del nivel de Fermi en comparación con la figura 3.3 en donde se muestra la estructura de bandas con momento magnético 4.0. Como ya se ha dicho en la densidad de estados, las bandas que contribuyen a la conducción son constituidas por los estados  $t_{2g}$  de Fe y Mo. Si se encimaran las bandas de cada tipo de espín se observaría variación no sólo en el nivel de Fermi; si no también en el ancho de banda, lo que se refleja en la densidad de estados.

Del estudio de conductividad realizado, resulta que el material es conductor en ambos espines (a partir del momento magnético  $4.1\mu_B/c.u.$ ), así que el efecto MR debido al tunelaje entre dominios magnéticos con orientación diferente, ahora es mayor pues puede tunelar con ambos canales, esto es un mecanismo adicional al de MRT.

## Referencias

- Ll. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez, and J. Fontcuberta, *App.Phys. Lett.* 78(2001)781-783.
- F.S. Glasso, F.C. Douglas, and R.J. Kasper, *J. Chem. Phys.* 44(1996)1672-1674.
- M. Itoh, I. Ohta, and Y. Inaguma, *Mater. Sci. Eng. B.*41(1996)55-58.
- K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura *Nature* 395(1998)677-680.
- Y. Moritomo, Sh. Xu, T. Akimoto, A. Machida, N. Hamada, K. Ohoyama, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Phys. Rev. B*, 62(2000)14224-14228.
- D. Niebieskikwiat, R.D. Sánchez, A. Laneiro, L. Morales, M. Vásquez-Mansilla, F. Rivadulla, and L.E. Hueso, *Phys. Rev. B*, 62(2000)3340-3345.
- J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan, *Nature* 392(1998)794-796.
- F.K. Patterson, C.W. Moeller and R. Ward, *Inorg. Chem.* 2(1963)196-198.
- W.E. Pickett, *Phys. Rev. B*, 57(1998)10613-10618.
- Priya, I.V. Solovyer and K. Tarakura, *Phys. Rev. B*, 60(1999)11439.
- C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García and J.M. De Teresa, *J. Phys. Condens. Matter* 12(2000)8295-8308.
- T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizak, H. Nkajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada and Y. Aiura, *Phys. Rev. B*, 66(2002)035112.
- D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M-J. Martínez-López, J.L. Martínez and Anders Møllergaard, *Phys. Rev. B*. 65(2002)104426.
- D.D. Sarma, Priya Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, Sugata Ray, and Ashwani Kumar, *Phys. Rev. Lett.* 85(2000)2549-2552.
- Sugata Ray, Ashwani Kumar, D.D. Sarma, R. Cimio, S. Turchini, S. Zennaro and N. Zema, *Phys. Rev. Lett.* 87(2001)097204.
- Tomioka et al. *Phys.Rev.* 61(2000)422.
- M. Tovar, M.T. Causa, and A. Butera, J. Navarro, B. Martínez, J. Fontcuberta and M.C.G. Passeggi, *Phys. Rev. B*. 66(2002)024409.

- R. Von Helholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71(1993)2331.

## Conclusiones

La perovskita doble  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  ha presentado un efecto importante en la reducción de la magnetorresistencia en muestras policristalinas (42%, 4.2K, 7T), la cual ha sido atribuída a un efecto de dispersión de portadores debido a la polarización del espín, esta dispersión se da al tunelar de un grano a otro con dominio magnético diferente. En el presente trabajo se ha encontrado que al aplicar (teóricamente) un campo magnético, para inducir un momento magnético en la celda unitaria, se da, en efecto, un cambio en la conductividad eléctrica intrínseca  $-28\%$  en el minoritario; además un incremento en la conductividad en el mayoritario desde 0.0 a 7.546 al cambiar el momento de  $4.0$  a  $5.0\mu_B$  por celda unitaria, pero en este caso no se tiene el efecto de tunelaje (de bordes o superficie).

Al modificar el momento se presenta una redistribución de portadores de carga en los diferentes átomos, observando que el efecto importante se encuentra al nivel de Fermi, en donde la densidad de estados se ve afectada en forma importante para los estados  $d_{2g}$  tanto de Fe como del Mo, esta redistribución de carga es la causante del cambio de conductividad.

Por otro lado los campos magnéticos necesarios para lograr esta migración de portadores son muy grandes y como ya se ha mencionado, indica la existencia de un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones Fe y Mo, además de que experimentalmente no es posible obtenerlos. El fuerte acoplamiento antiferromagnético ( $J=18\text{meV}$ , Sarma et al. 2000) podría impedir que el material presente un efecto magnetorresistivo intrínseco como lo presenta la manganita ( $J=12.5\text{meV}$ , Priya et al. 1999). En  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  el mecanismo de magnetorresistencia intrínseca consiste en que, al ir variando el momento magnético (reduciendo el ferrimagnetismo hacia el ferromagnetismo) se generan hoyos al invertir el espín de algunos portadores, como se observa en los resultados de conductividad, en donde, con el momento magnético de  $4.1\mu_B$  se genera una importante conductividad en el espín mayoritario, más que la

reducción en el minoritario. En términos globales, se observa un incremento importante en la conductividad para el momento de  $4.1\mu_B$  (+4.4%) y decrece al aumentar el momento hasta  $5.0\mu_B$  (-9.1%); lo que indica que es posible una reducción mayor de la magnetorresistencia para campos menores, esto viene a salvar el problema de los grandes campos magnéticos necesarios, así que es posible que el material aporte una magnetorresistencia intrínseca importante. Para observar esto es necesario extender estos cálculos a momentos magnético menores, y se propone hacerlo para  $3.9$ ,  $3.95$  y  $4.05\mu_B$ .

## Apéndice

### ***Introducción a magnetorresistencia gigante***

La magnetorresistencia gigante (MRG) es presentada por una amplia variedad de nanoestructuras magnéticas inhomogéneas, constituidas por capas delgadas de material magnético separadas por delgadas capas de materiales no magnéticos o bien, partículas magnéticas dispersas en un metal no magnético. La observación original de MRG (Baibich et al. 1988 y Binasch et al. 1989) fue hecha en monocristales (100) Fe/Cr “sandwich” y estructuras de super celdas crecidas por “molecular beam epitaxy” (MBE). Originalmente los momentos magnéticos de las capas de Fe en la estructura (100) Fe/Cr/Fe tiene alineación antiparalela a campos cero (Grünberg et al. 1986), al aplicar un campo magnético suficientemente grande los momentos magnéticos de las capas son alineados paralelamente una con otra. La resistencia eléctrica de la estructura de multicapas M/C/M (M:Fe, Co, Mn y C: Cr, Cu), depende del acoplamiento entre las capas magnéticas, se ha observado que cuando el momento magnético de cada capa son alineados antiparalelamente la resistencia es mayor que sí estuvieran alineadas paralelamente. La resistencia en alineamiento antiparalelo es mucho mayor que la resistencia intrínseca del Fe.

Resultados similares han sido obtenidos en policristales Fe/Cr, estructuras crecidas por muchas técnicas simples como “sputtering”. Los experimentos revelan que la MRG puede ser observada en una amplia variedad de multicapas magnéticas con metales de transición. Además se ha observado que la magnitud de MRG tiene efecto oscilatorio, el cual depende del grosor de la capa no magnética (Parkin et al. 1990). Esta oscilación puede ser causada por una oscilación en el signo de la interacción de intercambio entre las capas magnéticas. El acoplamiento de intercambio muestra oscilación entre antiferromagnético y ferromagnético tal que los momentos magnéticos de las capas ferromagnéticas sucesivas son paralelas o antiparalelas en campos pequeños.

La oscilación del acoplamiento muestra ser una propiedad general de todos los sistemas de multicapas magnéticas de metales de transición en las cuales las capas no magnéticas contiene uno de los niveles 3d, 4d o 5d propios de los metales de transición o uno de los metales nobles (Parkin 1991). El periodo de oscilación ha sido encontrado en unas pocas capas atómicas, típicamente alrededor de 10Å.

El "sputtering" ha proporcionado muchos diferentes sistemas de multicapas magnéticas. Uno de esos sistemas, Co/Cu/Co presentan un gran efecto a temperatura ambiente (Parkin et al. 1991 y 1991), por arriba del 110%, requiriendo campos superiores a 20KOe, el valor de MRG de 50 a 60 % son obtenidos con campos de algunos cientos de Osters, valores del 20% o más con campos de unas pocas decenas de Osters. Estos valores son obtenidos por el uso de varias capas delgadas de Cu, para la cual el acoplamiento de intercambio es débil. Dichos valores de MR a temperatura ambiente hacen que estos sistemas sean atractivos candidatos para una variedad de aplicaciones tecnológicas, además tales sistemas son producibles con técnicas de depositación de una alta escala de manufactura.

### ***Oscilación de la Interacción de Intercambio***

El comportamiento oscilatorio en el acoplamiento de intercambio entre impurezas magnéticas en un metal fue observado y modelado por Ruderman-Kittel-Kasuy-Yosida (RKKY) en forma independiente. La interacción llamada RKKY parece explicar el mecanismo de oscilación del intercambio entre capas magnéticas; sin embargo cuando se aplica la versión simplificada (haciendo la aproximación a electrón libre y suponiendo una distribución uniforme del espín dentro de la capa magnética), la teoría RKKY predice un periodo de  $\Lambda = \lambda F / 2 \approx 1 \text{MC}$  (monocapa) lo cual es menor a lo observado (Yafet, 1987 y Baltzenberger y Helman, 1990). En 1991 P. Bruno y C. Chappert proponen una teoría general RKKY de acoplamiento de intercambio entre capas magnéticas, en esta aproximación se relaciona de manera transparente la propiedades topológicas de

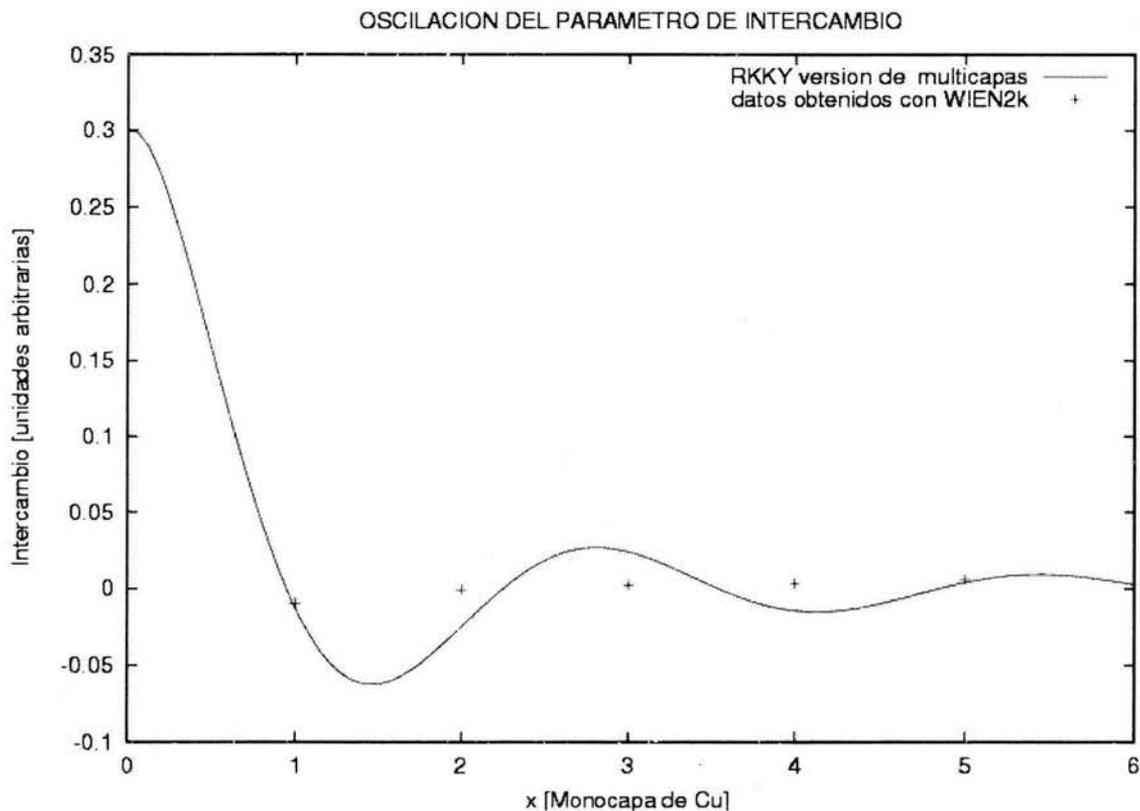
la superficie de Fermi del material espaciador, de la cual resulta la relación siguiente:

$$I_{1,2}(z) = -I_0 \sum_{\alpha} \frac{d^2 m_{\alpha}}{Z^2 m} \text{Sen}(q_s z + \phi) \frac{Z/L_{\alpha}(T)}{\text{Senh}(z/L_{\alpha}(T))} \quad \text{A.1}$$

Con  $z=(N+1)$  y representa el número de monocapas de cobre y los parámetros restantes pueden ser determinados y al ser evaluados se tiene (P.Bruno y C. Chappert, 1992):

$$I = - \frac{1}{(N+1)^2} (0.40) \text{Sen}(2.42(N+1) + \pi/2) \frac{(N+1)/18.04}{\text{Senh}[(N+1)/18.04]} \quad \text{A.2}$$

la ecuación A.2 se compara con los datos obtenidos con WIEN2k en la figura A.1.



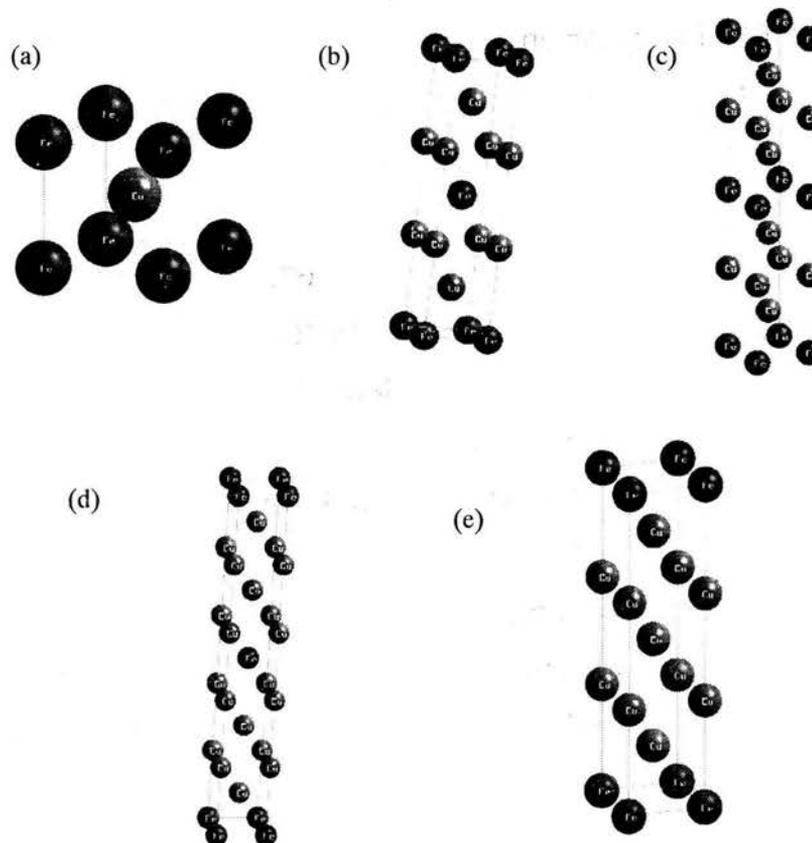
**Figura A.1** Muestra el parámetro de intercambio calculado con WIEN2k, comparado contra el modelo RKKY para multicapas, extraído de P. Bruno, 1991 y 1992.

**Cálculo de la interacción de intercambio entre las monocapas magnéticas en la estructura Fe/Cu/Fe con el programa WIEN2k.**

Con el programa WIEN2k se construyó la estructura básica Fe/Cu/Fe, con orientación (100) en una celda bcc y constante de red  $a = 3.637$ , la cual resulta con momento magnético de 2.67 lo que concuerda con la literatura.

Posteriormente se construyó la estructura de tricapas Fe/Cu/Fe, variando el número de monocapas atómicas de Cu desde una hasta cinco. Todos con ordenamiento ferromagnético y antiferromagnético (figura A.2).

Las diferencias de las energías correspondientes al ordenamiento antiferromagnético y ferromagnético de la misma estructura se usa para determinar la interacción de intercambio, la cual se muestra en la figura A.1.



**Figura A.2. Muestra las estructuras cristalinas de la tricapa Fe/Cu/Fe, por número de monocapas de Cu, desde una (a) hasta cinco (e). Para el ordenamiento antiferromagnético, las estructuras (a), (c) y (e) se deben de duplicar.**

Observando la figura A.1 se puede ver que con los resultados (del programa WIEN2k) no es posible determinar la oscilación. Después de revisar trabajos experimentales (Schifgaarden y Herman 1993) se ve que son insuficientes cinco monocapas, se requieren por lo menos diez para poder observar la oscilación. Para un mayor número de monocapas las estructuras cristalinas son muy grandes y más cuando se requiere ordenamiento antiferromagnético. En el caso de un número impar de monocapas de Cu, la celda se debe de duplicar, así que el número de átomos crece mucho y el cálculo tiene un mayor costo computacional.

### **Referencias**

- M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett., 61(1988)2472.
- W. Baltensberger and J.S. Helman, Europhys. Lett., 15(1990)2954.
- G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B, 39(1989) No.7, 4828.
- P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett., 67(1991)1602.
- P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. B, 46(1991)261.
- P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett., 57(1986) No.19, 2442.
- Mark van Schilfgaade and Frank Herman, Phys. Rev. Lett., 71(1993)1923.
- S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche, Phys. Rev. Lett., 64(1990)2304.
- S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett., 67(1991)3598.
- S.S.P. Parkin, R. Bhadra, and K.P. Roche, Phys. Rev. Lett., 66(1991)2152.
- S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith, Appl. Rev. Lett., 58(1991)2710.
- Y. Yafet, Phys. Rev. B, 36(1987)3948.