



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“ACOPLAMIENTO Y ESTRUCTURA
MAGNÉTICA DENTRO DEL MODELO
DE DOBLE Y SÚPER INTERCAMBIO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. JAIME RAÚL SUÁREZ LÓPEZ

TUTOR

DR. ORACIO NAVARRO CHÁVEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

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

Al Instituto de Investigaciones en Materiales unidad Morelia por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante el desarrollo de mi tesis.

Al Dr. Oracio Navarro Chávez por su tiempo y esfuerzo al dirigir esta tesis.

A mi jurado de tesis, conformado por el Dr. Chumin Wang Chen, Dr. Ilya Kaplan Savitsky, Dr. Pablo de la Mora, Dr. Oracio Navarro Chávez y Dr. Luis Antonio Pérez López, que con sus comentarios y sugerencias han hecho de mi tesis un mejor trabajo.

Al Dr. Emmanuel Vallejo Castañeda, Dr. Michel Avignon y Dr. Pablo de la Mora por sus valiosas discusiones y comentarios acerca de los resultados presentados en esta tesis.

Al Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y al Dr. Gerardo Vázquez Fonseca por formar parte de mi comité tutorial durante mis estudios de doctorado.

A la UNAM por el apoyo económico recibido a través del proyecto PAPIIT con clave IN-108907 y del Programa de Fomento a la Graduación.

Al CONACyT por el apoyo económico recibido a través del proyecto de investigación con clave de registro 57929.

Quiero dedicar este trabajo a mi familia:

Mi esposa

Eva

Mis padres

Andrés y Débora

Mis Hermanos

Andrés

Romeo

Irasema

Amapola

Martín

Jorge

Marco

Sergio

Mis abuelos

Gabino y Albina

*A todos, GRACIAS, esta tesis
también es de ustedes...*

Índice general

Introducción	III
1. Fundamentos	1
1.1. Interacciones de intercambio	1
1.1.1. Modelo de doble intercambio	3
1.1.2. El modelo de súper intercambio	10
1.2. Método de Monte Carlo	12
1.3. Método de la función de Green	16
1.3.1. Expansión de perturbaciones renormalizadas	19
2. Propiedades magnéticas de un sistema en una dimensión con transición estructural	27
2.1. El modelo electrónico	27
2.2. La cadena lineal infinita a un ángulo	30
2.2.1. Diagrama de fase magnético y la estabilidad de las fases	35
2.3. La cadena lineal y su transición estructural	38
2.3.1. Fase antiferromagnética no distorsionada	40
2.3.2. Fase ferromagnética distorsionada	41
2.3.3. Fase polarónica de dos sitios con distorsión	42
2.3.4. Fase polarónica de tres sitios con distorsión	43
2.3.5. Separación de fases	45
2.3.6. Contracción de la cadena y energía de las fases	48
3. Estudio de la doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$	50
3.1. El fenómeno de la magnetorresistencia y el desorden catiónico	51
3.2. Estructura cristalina, electrónica y magnética del Sr_2FeMoO_6	54
3.2.1. Cálculo de la estructura electrónica	55
3.3. El modelo electrónico	61
3.4. Funciones de Green para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6	63

3.4.1. Funciones de Green con desorden	67
3.5. Funciones de Green para la doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. .	69
3.5.1. Exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0.25$)	71
3.5.2. Exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$)	73
3.5.3. Solución de las ecuaciones	74
3.6. Resultados y discusión	75
Conclusiones	85

RESUMEN

La miniaturización de los dispositivos electrónicos para aplicaciones tecnológicas ha llevado a la necesidad de considerar tanto la carga del electrón como su espín para el diseño de nuevos componentes, dando lugar a lo que se ha llamado *espintrónica*. Algunas de las propiedades que presentan los materiales con potenciales aplicaciones espintrónicas son: el orden de carga, el orden de espín, la magnetorresistencia colosal y la polarización de espín. En esta tesis se lleva a cabo un estudio teórico de estas propiedades. Se propone un modelo semi-empírico que describe tanto el orden de carga y espín como la transición estructural inducida por dicho orden en algunos materiales, como en las escaleras de espín. Se considera una cadena lineal con interacciones de doble y súper intercambio y se calcula, haciendo un estudio analítico y usando el método de Monte Carlo, el diagrama de fase magnético completo en función de la densidad de electrones itinerantes y de la interacción de súper intercambio entre espines localizados. Se encuentran fases microestructuradas que contienen polarones magnéticos así como separaciones de fases que consisten en islas ferromagnéticas en un fondo antiferromagnético. También se estudia el compuesto $Sr_2Fe_{1-x}Mo_{1+x}O_6$. Este material presenta magnetorresistencia colosal así como polarización de espín a temperatura ambiente con $x = 0$. Experimentalmente se ha encontrado que las grandes ventajas para potenciales aplicaciones de este material se ven afectadas por la existencia de desorden en la estructura, en el que iones Fe ocupan sitios Mo y viceversa ($x \neq 0$). El cálculo de la densidad de estados y de la estructura de bandas del sistema sin desorden se lleva a cabo usando el programa WIEN2k. Con la información obtenida se propone un modelo electrónico para el sistema con desorden. Usando la técnica de la función de Green y la expansión de perturbaciones renormalizadas (RPE), se obtiene la densidad de estados y la polarización en función de la composición x y de un parámetro de desorden a . Se concluye que el exceso de Mo en la estructura depolariza la banda de conducción del sistema, mientras que el exceso de Fe implica un estado antiferromagnético entre iones Fe vecinos.

ABSTRACT

Miniaturization of electronic devices for technological applications has become necessary to consider both the charge of the electron and its spin for the design of new components, giving rise to what has been called *spintronics*. Some properties that are present in materials with spintronic potential applications are: charge order, spin order, colossal magnetoresistance and spin polarization. This thesis presents a theoretical study of these properties. A semi-empirical model that describes both the charge and spin order and the structural transition induced in some materials, for example in spin ladders, is proposed. It is considered a linear chain with double and super-exchange interactions, the complete magnetic phase diagram is calculated by means of an analytical study and using the Monte Carlo method, as a function of the itinerant electrons density and the super-exchange interaction energy between localized spins. Microstructured phases consisting of two- or three-site distorted independent magnetic polarons separated by electron-empty undistorted antiferromagnetic links are obtained. System $Sr_2Fe_{1-x}Mo_{1+x}O_6$ is also studied. For $x = 0$, the compound presents colossal magnetoresistance as well as spin polarization at room temperature. Experimentally has been found that the advantages for potential applications of this material are seriously affected by the existence of disorder in the structure, in which ions *Fe* occupy sites *Mo* and vice versa ($x \neq 0$). Density of states and band structure of the system without disorder are calculated using the software WIEN2k. Disorder effects are studied using the Green's function method and the renormalized perturbation expansion (RPE) as a function of the composition x and the disorder parameter a . It was obtained that in the rich *Mo* regime the conduction band is depolarized, while in the *Fe* rich regime exist an antiferromagnetic arrangement between *Fe* nearest neighbors.

Introducción

La miniaturización de los dispositivos semiconductores para aplicaciones tecnológicas nos ha llevado a la necesidad de considerar no sólo la carga del electrón, sino también su espín, para el diseño de nuevos componentes microelectrónicos. Los dispositivos electrónicos que se basan en el espín del electrón para ejecutar sus funciones forman lo que se llama la *espintrónica*. El espín del electrón está estrechamente relacionado con las propiedades magnéticas de los materiales. A la subdisciplina de la espintrónica que hace uso de materiales ferromagnéticos se le llama *magneto-electrónica*.

Uno de los efectos espintrónicos ampliamente estudiado fue la *magnetorresistencia gigante* (MRG), el cual fue descubierto en 1988 en materiales a base de multicapas metálicas [1]. El efecto consiste en un gran cambio en las propiedades conductoras del material cuando le es aplicado un campo magnético. El término *gigante* es usado para distinguir entre este efecto y el de la magnetorresistencia anisotrópica, el cual es diez veces más débil. La MRG es usada en sensores magnéticos y en casi todas las cabezas lectoras de disco duro.

En 1993 se descubrió la *magnetorresistencia colosal* (MRC) [2], efecto incluso más intenso que el de la MRG, en un compuesto a base de manganeso con valencia mixta y con estructura perovskita (manganita). En este sentido, los materiales más estudiados se basan en el sistema $LaMnO_3$ [3], el cual contiene Mn^{3+} , es antiferromagnético y no presenta MRC, siendo más bien un aislante. Si el lantano es sustituido por calcio a una concentración $x = 0.2-0.4$, dando como resultado el compuesto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, se obtiene un material ferromagnético con valencia mixta que presenta comportamiento metálico a bajas temperaturas y aislante a altas temperaturas. Esta familia de manganitas exhibe una amplia variedad de propiedades físicas en las que son importantes las correlaciones electrónicas, el orden de carga y el orden de espín. Si bien la MR es grande en estos sistemas, con variaciones en la resistividad de alrededor del 80% para algunos valores de x a un campo de $4T$, no es suficiente para aplicaciones prácticas. Sin embargo, los sistemas con MRC siguen siendo sujetos de un gran estudio debido a que exhiben una alta polarización de espín en los electrones de conducción.

La *polarización de espín* es otro efecto útil en dispositivos espintrónicos, y se refiere a una orientación preferencial del espín de los electrones de conducción en la energía de Fermi. Dicha polarización de espín se define como la diferencia entre el número de electrones con espín hacia arriba (\uparrow) y el número de electrones con espín hacia abajo (\downarrow) al nivel de Fermi. En 1983 se definió un compuesto con espín completamente polarizado como un *ferromagneto medio-metálico* (FMM) [4]. Los FMM presentan una brecha en la densidad de estados electrónicos en la energía de Fermi para los electrones con espín orientado en una dirección, mientras que presentan un comportamiento metálico (sin brecha) para los electrones con espín en la dirección opuesta. Esta situación permite una *corriente de espines* completamente polarizados [5], esencial en espintrónica. Se ha considerado que uno de los candidatos a presentar este tipo de propiedades son los óxidos metálicos, debido a que podría usarse el gran número de grados de libertad que presentan para diseñar sus propiedades físicas en una aplicación específica. Además, los óxidos metálicos, en particular aquellos con estructura perovskita, presentan otras propiedades físicas importantes, como la superconductividad, que les abrirían la posibilidad de realizar tareas múltiples y de responder a diferentes estímulos dentro de dispositivos espintrónicos.

El primer gran uso de los óxidos metálicos en espintrónica fue como electrodos en *junturas túnel magnéticas* (JTM), dando lugar a una *magnetorresistencia túnel* (MRT) [6]. Las JTM se componen de dos electrodos metálicos ferromagnéticos planos separados por una delgada barrera aislante, que los electrones deben de cruzar mediante tunelaje cuántico. Una limitante para sus aplicaciones es que la MRT decrece rápidamente con la temperatura y desaparece completamente a una cierta temperatura crítica T^* , típicamente del orden de 200 K, esto es, muy por debajo de la temperatura de Curie de los electrodos, la cual ha alcanzado los 360 K. Este problema ha motivado el estudio tanto teórico [7] como experimental de las junturas a base de manganitas y ha estimulado la búsqueda de otros FMM con una mayor temperatura crítica.

En el aspecto teórico se considera de particular importancia el acoplamiento del espín de los electrones localizados en iones magnéticos vía los electrones de conducción en las estructuras cuasi-unidimensionales llamadas *Escaleras de Espín* [8]. Las escaleras de espín son ensamblajes de dos o más cadenas lineales en cuyos sitios se encuentra un ión con espín diferente de cero. Los oxiboratos presentan propiedades determinadas por una combinación de fuerte correlación y de efectos de baja dimensión. Aquellos con fórmula general $M_2M'O_2BO_3$, donde M y M' son metales de transición divalentes y trivalentes, respectivamente, se llaman Ludwigitas. Estamos interesados en la Ludwigita homometálica $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2BO_3$, cuya estructura es ortorrómbica y está formada por paredes en zigzag de octaedros adyacentes de

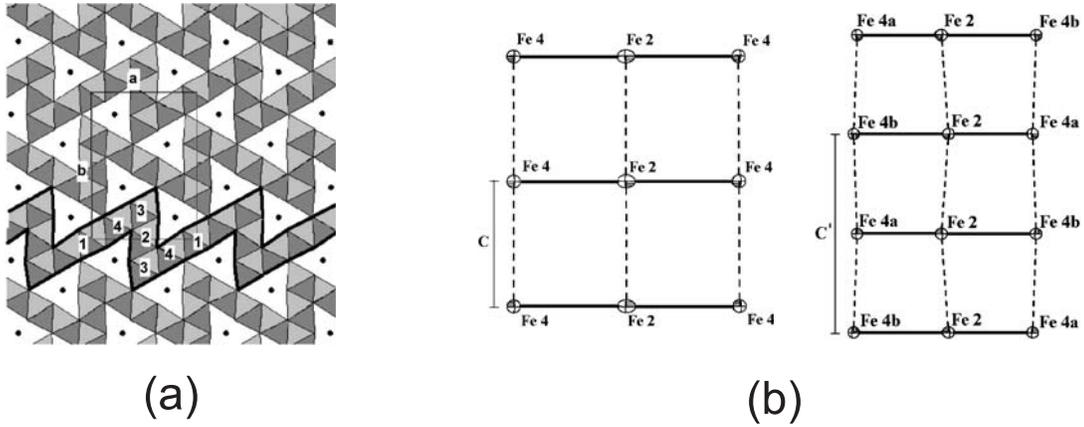


Figura 1: (a) Proyección de la estructura de la Ludwigita $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2BO_3$ en el plano ab . Se muestran los cuatro sitios cristalográficos diferentes para los iones metálicos. Los átomos de Boro se representan por puntos y forman unidades BO_3 con los oxígenos de los octaedros vecinos. (b) Transición estructural de la Ludwigita $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2BO_3$ a lo largo de la escalera de tres pies que forman los iones $Fe(4) - Fe(2) - Fe(4)$.

oxígeno apilados en la dirección del eje c , en cuyos centros se encuentran los iones metálicos [9]. En la Fig. 1(a) se muestra una proyección de la estructura sobre el plano ab , donde podemos ver la celda unitaria, la cual consta de cuatro unidades de la fórmula y los 12 iones metálicos se ubican en cuatro sitios octaedrales no equivalentes (1 – 4). Los sitios 4 – 2 – 4 forman una estructura de escalera de tres pies a lo largo del eje c , constituidas por escalones de tres iones metálicos trivalentes, $Fe(4) - Fe(2) - Fe(4)$, más un electrón itinerante. Estas escaleras son las responsables de las propiedades magnéticas y de transporte que presenta este material [10]. Adicionalmente, el sistema $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2BO_3$ presenta una transición estructural reversible a $T = 283 K$, que se muestra en la Fig. 1(b). Este sistema presenta orden magnético, de carga, así como una transición estructural a lo largo de las escaleras de tres pies que forman los iones $Fe(4) - Fe(2) - Fe(4)$. Para estudiar este comportamiento, proponemos una interacción de *doble intercambio* entre el espín del electrón itinerante y los espines localizados presentes en cada escalón, así como una interacción de *súper intercambio* entre los espines localizados. Adicionalmente, con el fin de obtener una transición estructural, consideramos un término de energía elástica relacionado con el desplazamiento de los iones magnéticos alrededor de su punto de equilibrio. En una fase inicial del problema consideramos el caso de una cadena lineal que incluya las interacciones antes mencionadas a $T = 0 K$. Aquí

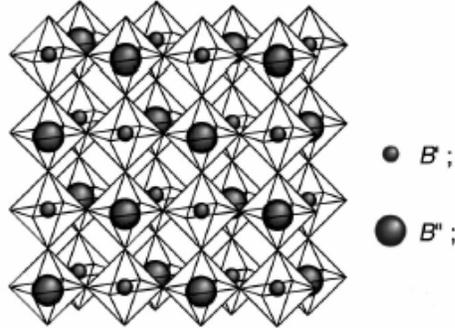


Figura 2: Estructura de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 , donde los iones Fe y Mo ocupan las posiciones B y B' , respectivamente.

hemos calculado su diagrama de fase magnético en función de los parámetros del sistema.

Por otra parte, los compuestos con estructura de doble perovskita se conocen desde 1963 [11], pero fue hasta 1998 que se encontró un comportamiento medio-metálico en el compuesto Sr_2FeMoO_6 (SFMO) [12]. Este compuesto presenta algunas de las propiedades requeridas para ser un buen medio-metal, como una alta temperatura de Curie, $T_C = 420 K$, y una magnetorresistencia intergranular que decae lentamente con la temperatura [13]. Las ventajas del compuesto SFMO y de otras dobles perovskitas metálicas se ven truncadas por algunos problemas severos. El primero es que las propiedades magnéticas óptimas requieren un orden perfecto en 3D de los iones magnéticos Fe y Mo en los sitios B y B' de la doble perovskita que se muestra en la Fig. 2. Cuando se presenta desorden, la magnetización decrece sistemáticamente debido al acoplamiento antiferromagnético entre iones Fe vecinos [14]. El desorden también afecta la polarización de espín [15]. Otro problema es su fuerte reactividad con el aire y con el agua, lo cual limita su uso práctico. En este contexto estudiaremos el sistema no estequiométrico $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, en particular, analizaremos la densidad de estados para $-1 \leq x \leq 0.25$ en función del desorden.

Capítulo 1

Fundamentos

1.1. Interacciones de intercambio

Los materiales magnéticos pueden clasificarse en relación a su respuesta a un campo magnético externo [16]. Todos los materiales, al ser expuestos a un campo magnético, obtienen una magnetización (momento magnético por unidad de volumen) antiparalela al campo, por lo que son débilmente repelidos por este. Tal comportamiento se debe a un realineamiento de los orbitales electrónicos de los átomos, el cual es inducido por el campo magnético externo. Un material que sólo presenta este tipo de respuesta se llama *diamagnético* y se caracteriza por estar constituido por átomos sin momento magnético neto (todas sus capas electrónicas están llenas). Cuando algunos de los átomos que constituyen el material no tienen llenas todas sus capas electrónicas, poseen un momento magnético neto, el cual es proporcional al número de orbitales semillenos en su última capa. Estos momentos magnéticos atómicos apuntan en direcciones aleatorias, por lo que en general se cancelan. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo el campo y los momentos se alinean paralelamente, de manera que el material es atraído por el campo. En estos materiales, llamados *paramagnéticos*, los momentos magnéticos interactúan muy débilmente unos con otros, por lo que puede considerárseles independientes. El caso en que los momentos magnéticos interactúan fuertemente unos con otros incluye a los materiales magnéticos más importantes, como los *ferromagnéticos* y los *antiferromagnéticos*, debido a que sus propiedades físicas los hacen útiles para

potenciales aplicaciones tecnológicas. En estos materiales el magnetismo se debe a que los momentos magnéticos se acoplan unos con otros y forman estados magnéticamente ordenados. El acoplamiento, el cual es de naturaleza cuántica, se conoce como *interacción de intercambio* y tiene su origen en la repulsión electrostática de los electrones de átomos vecinos y en el Principio de Exclusión de Pauli.

Para darnos una idea del mecanismo que da lugar a la interacción de intercambio consideremos el sistema de dos electrones con un hamiltoniano independiente del espín. El Principio de Exclusión de Pauli aplica para fermiones, y nos dice que la función de onda total de un sistema de partículas indistinguibles debe ser antisimétrica ante una permutación impar de las coordenadas (espaciales y de espín). La función de onda total, para el caso de dos partículas, es el producto de la parte orbital y la del espín, por lo que a un estado de espín singulete ($S = 0$), el cual es antisimétrico, le corresponde un orbital simétrico, mientras que a un estado de espín triplete ($S = 1$), el cual es simétrico, le corresponde un orbital antisimétrico. La integral de intercambio, J , se define como la diferencia de energía entre el estado singulete y el estado triplete, $J = E_S - E_T$. Si $J > 0$ entonces $E_S > E_T$ y se favorece el estado triplete, si $J < 0$ entonces $E_S < E_T$ y tendremos un estado singulete. El cálculo de la integral de intercambio es complicado, pero podemos mencionar algunas de sus características. Primero, si los dos electrones se encuentran en el mismo átomo su valor es usualmente positivo. Esto estabiliza un estado triplete y nos asegura un orbital antisimétrico, lo cual minimiza la repulsión coulombiana manteniendo a los electrones alejados uno del otro, lo cual es consistente con la primera regla de Hund. Cuando los electrones se encuentran en átomos vecinos los electrones minimizan su energía cinética formando enlaces, dando lugar a orbitales moleculares, los cuales pueden ser enlazantes o antienlazantes. Los estados antienlazantes resultan ser más costosos energéticamente, por lo que el estado orbital es enlazante, el cual es simétrico, lo que da lugar a una configuración de espín singulete y entonces la integral de intercambio es negativa. Si entre los electrones de átomos vecinos existe interacción de intercambio, decimos que hay una *interacción de intercambio directa*. Para que este tipo de interacción se de es esencial el traslape de los orbitales de átomos vecinos.

Es común que el mecanismo de intercambio directo no sea el que controle las

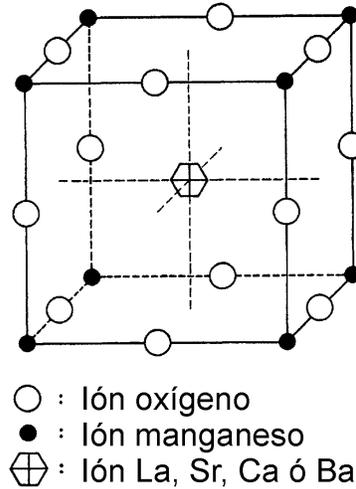


Figura 1.1: Estructura perovskita del sistema $(La_{1-m}A_m)(Mn_{1-m}^{3+}Mn_m^{4+})O_3$, con $A = Ca, Sr$ ó Ba .

propiedades magnéticas de un material, esto debido a que los átomos magnéticos generalmente se encuentran separados por un ión no magnético dentro de la estructura cristalina, por lo que es necesario considerar mecanismos indirectos como el de *doble intercambio* y el de *súper intercambio*, que presentamos a continuación.

1.1.1. Modelo de doble intercambio

El modelo de doble intercambio fue propuesto por C. Zener [17, 18] para explicar la correlación empírica encontrada por G. H. Jonker y J. H. Van Santen [19, 20] entre el ferromagnetismo y la conductividad eléctrica de ciertos compuestos a base de manganeso con valencia mixta y con estructura perovskita.

Jonker y Van Santen estudiaron el sistema $(La_{1-m}A_m)(Mn_{1-m}^{3+}Mn_m^{4+})O_3$, donde A es un ión divalente ($A = Ca, Sr$ ó Ba) y $x = 1 - m$ es la concentración electrónica ($0 \leq m \leq 1$). La estructura se muestra en la Fig. 1.1 y está constituida por los iones manganeso ordenados en una red cúbica simple, los iones oxígeno se ubican a la mitad de las aristas de un cubo, mientras que el ión La ó el A se ubica en el centro del cubo. Los compuestos con $m = 0$ ó $m = 1$ no son ni ferromagnéticos ni buenos conductores, son semiconductores. Sin embargo, encontraron que para

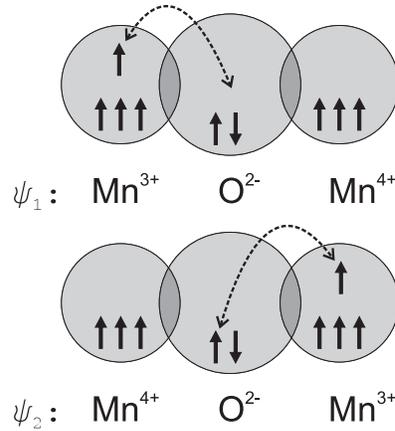


Figura 1.2: Mecanismo de doble intercambio propuesto por Zener.

una concentración x de entre 0.6 y 0.8 el material presenta ferromagnetismo y una fuerte conductividad eléctrica. Asimismo, obtuvieron (por medio de una extrapolación) que la magnetización a esta concentración en el punto de saturación a 0 K corresponde a la magnetización de los espines de los electrones de manganeso alineados en la misma dirección. También encontraron que el ión Mn^{3+} tiene un momento magnético igual a cuatro magnetones de Bohr, mientras que el momento magnético del ión Mn^{4+} es igual a tres magnetones de Bohr. Esto se debe a que la configuración electrónica del manganeso está formada por orbitales d incompletos, $[\text{Ar}]3d^54s^2$, por lo que el ión Mn^{3+} tiene cuatro electrones d , mientras que el ión Mn^{4+} tiene tres electrones d . El orbital d del manganeso presenta dos bandas, t_{2g} y e_g , separadas por una brecha. La banda t_{2g} tiene tres electrones, mientras que la banda e_g tiene sólo un electrón para el caso del ión Mn^{3+} y ninguno para el del ión Mn^{4+} . Jonker y Van Santen asociaron la fuerte conductividad eléctrica con una transferencia de electrones de los iones Mn^{3+} a los iones Mn^{4+} .

Zener consideró al ferromagnetismo y la conductividad eléctrica como consecuencia de un fuerte acoplamiento intra-atómico entre los electrones de conducción de la banda e_g y los espines localizados de la banda t_{2g} . Los electrones no apareados dentro de cada ión adoptan la configuración de mínima energía, la cual tiene, de acuerdo con las reglas de Hund, todos sus espines alineados en la misma dirección. Dado que los electrones conservan su espín al pasar de un ión a otro, entonces sólo

son capaces de moverse si todos los espines localizados apuntan en la misma dirección. De esta manera, el estado ferromagnético no es resultado de una interacción de intercambio ión-ión, sino que es inducido por el movimiento de los electrones de conducción. Los iones de manganeso se encuentran lo suficientemente alejados unos de otros como para que sus orbitales presenten un traslape importante, por consiguiente Zener propuso que la transferencia electrónica estaba mediada por el ión oxígeno. Los electrones pasan del estado inicial ψ_1 al estado final ψ_2 ,

$$\begin{aligned}\psi_1 & : Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+}, \\ \psi_2 & : Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}.\end{aligned}$$

Este mecanismo se muestra en la Fig. 1.2. Con este modelo, Zener encontró una relación entre la conductividad eléctrica y la temperatura de Curie que concordó bien con los datos experimentales de Jonker y Van Santen.

El modelo de doble intercambio es válido bajo la condición de un fuerte acoplamiento de Hund, $J_H \gg zt$, donde J_H es la energía de la interacción de intercambio, z el número de coordinación y t la integral de transferencia electrónica.

Más adelante, Anderson y Hasegawa [21] estudiaron de forma más general el mecanismo de doble intercambio a dos iones. Encontraron que el acoplamiento entre los electrones itinerantes y los espines localizados es suficiente para tener un comportamiento esencialmente diferente al caso en que sólo consideramos una interacción de intercambio directa ión-ión. Además del límite del modelo de Zener, $J_H \gg zt$, en el que son excluidos los estados con una configuración de espín $S_{Total} = S - 1/2$, donde S es el espín localizado, estudiaron el límite $J_H \ll zt$, previsto por Zener para el estudio del ferromagnetismo en metales. De acuerdo con Anderson y Hasegawa, un modelo con espines clásicos localizados, $S \rightarrow \infty$, es una buena aproximación de las soluciones cuánticas. Sin embargo, encontraron que el comportamiento a altas temperaturas de la susceptibilidad magnética χ de su modelo no concuerda con los datos experimentales de Jonker y Van Santen. La diferencia fue explicada por de Gennes [22], quien encontró que el modelo de dos iones explica bien el comportamiento de la susceptibilidad magnética sólo si la energía térmica $k_B T$ es del mismo orden de magnitud que el ancho de la banda de conducción. de Gennes propuso una fase canteada entre los espines localizados con el fin de explicar la competencia entre las interacciones de doble intercambio y de súper-intercambio.

El hamiltoniano de doble intercambio

Para encontrar el hamiltoniano del modelo de doble intercambio partiremos del siguiente hamiltoniano,

$$\begin{aligned} H &= H_C + H_I \\ &= - \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i, \end{aligned} \quad (1.1)$$

donde H_C describe el movimiento de un electrón con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$ y H_I la interacción del espín de los electrones itinerantes con los espines localizados. Aquí, $t_{i,j}$ es la integral de transferencia electrónica, $a_{i,\sigma}^+$ y $a_{i,\sigma}$ son, respectivamente, los operadores de creación y aniquilación de un electrón con espín σ en el ión i , J_H es la energía de interacción de Hund, \vec{S}_i es el operador de espín para el ión magnético y \vec{s}_i es el operador de espín para el electrón itinerante. \vec{s}_i está dado por

$$\begin{aligned} \vec{s}_i &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} a_{i,\sigma}^+ \vec{\sigma}_{\sigma,\sigma'} a_{i,\sigma'} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

$\vec{\sigma}$ es el operador vectorial formado por las matrices de Pauli y $\vec{\sigma}_{\sigma,\sigma'} = \langle \sigma | \sigma^x | \sigma' \rangle \hat{i} + \langle \sigma | \sigma^y | \sigma' \rangle \hat{j} + \langle \sigma | \sigma^z | \sigma' \rangle \hat{k}$, además hemos normalizado a unidades $\hbar = 1$. El hamiltoniano de la Ec. (1.1) no incluye la condición del modelo de doble intercambio $J_H \gg zt$. Para encontrar el hamiltoniano efectivo que si incluya esta condición debemos llevar a cabo una rotación del eje de cuantización del espín del electrón itinerante para que éste sea paralelo al espín de los iones magnéticos.

Comenzaremos analizando el término H_I ,

$$H_I = -J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (1.3)$$

del cual podemos conocer sus eigenvalores completando el cuadrado, $\vec{S}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{1}{2}(\vec{S}_i + \vec{s}_i)^2 - \frac{1}{2}(\vec{S}_i^2 + \vec{s}_i^2)$, reemplazamos \vec{S}_i^2 por su magnitud $S(S+1)$, \vec{s}_i^2 por $\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) = \frac{3}{4}$

y $(\vec{S}_i + \vec{s}_i)^2$ por $S_T(S_T + 1)$, donde S_T es el espín total en el ión i . De esta manera,

$$\begin{aligned} E_I &= -\frac{J_H N}{2} [S_T(S_T + 1) - S(S + 1) - \frac{3}{4}] \\ &= -\frac{J_H N}{2} \begin{cases} S, & S_T = S + \frac{1}{2} \\ -S - 1, & S_T = S - \frac{1}{2} \end{cases}, \end{aligned}$$

con N el número de sitios de la red. Es evidente que para $J_H > 0$ cada electrón en el estado base tiene su espín alineado paralelamente al del espín localizado. Para llevar a cabo la rotación antes mencionada tomaremos el límite $S \rightarrow \infty$, es decir, consideraremos a los espines localizados como clásicos, esto para poder definir un ángulo entre ellos. Sea θ_i el ángulo polar y ϕ_i el ángulo azimutal del espín clásico \vec{S}_i , entonces,

$$\begin{aligned} S_i^x &= S \sin \theta_i \cos \phi_i, \\ S_i^y &= S \sin \theta_i \sin \phi_i, \\ S_i^z &= S \cos \theta_i. \end{aligned} \tag{1.4}$$

Ahora bien, el producto escalar $\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}$ puede reescribirse como una matriz de 2×2 definida en el espacio del espín electrónico,

$$\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} S_i^z & S_i^- \\ S_i^+ & -S_i^z \end{pmatrix}, \tag{1.5}$$

donde $S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$. Esta matriz tiene eigenvalores $\lambda_{1,2} = \pm S$, y sus eigenvectores son,

$$\vec{e}_1 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_2 = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} \\ \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}.$$

A partir de estos vectores construimos la siguiente matriz que lleva a cabo una rotación en el espacio del espín electrónico,

$$R_i = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} & -\sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} & \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix},$$

y su matriz compleja conjugada,

$$R_i^+ = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} & \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} \\ -\sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} & \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}.$$

Notemos que $R_i^+ R_i = R_i R_i^+ = \hat{I}$, donde \hat{I} es la matriz identidad, es decir, R_i es una matriz unitaria la cual diagonaliza la matriz de la Ec. (1.5). Transformaremos el hamiltoniano inicial Ec. (1.1) aplicándole la transformación unitaria definida por las matrices R_i^+ y R_i . Sean $d_{i,\sigma}^+$ y $d_{i,\sigma}$ los operadores de creación y aniquilación de un electrón con eje de cuantización apuntando en la misma dirección que el del ión con espín \vec{S}_i , los cuales estarán relacionados con $a_{i,\sigma}^+$ y $a_{i,\sigma}$ de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow} \\ d_{i,\downarrow} \end{pmatrix} &= R_i^+ \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} a_{i,\uparrow} + \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} a_{i,\downarrow} \\ -\sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} a_{i,\uparrow} + \cos \frac{\theta_i}{2} a_{i,\downarrow} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow}^+ & d_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} R_i \\ &= \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ \cos \frac{\theta_i}{2} + a_{i,\downarrow}^+ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} & -a_{i,\uparrow}^+ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} + a_{i,\downarrow}^+ \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

También se satisface la relación inversa,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix} &= R_i \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow} \\ d_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_i}{2} d_{i,\uparrow} - \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} d_{i,\downarrow} \\ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} d_{i,\uparrow} + \cos \frac{\theta_i}{2} d_{i,\downarrow} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow}^+ & d_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} R_i^+ \\ &= \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow}^+ \cos \frac{\theta_i}{2} - d_{i,\downarrow}^+ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{i\phi_i} & d_{i,\uparrow}^+ \sin \frac{\theta_i}{2} e^{-i\phi_i} + d_{i,\downarrow}^+ \cos \frac{\theta_i}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Sustituyendo estas relaciones en la Ec. (1.3) y haciendo uso de la Ec. (1.2) obtenemos

el siguiente hamiltoniano diagonal,

$$\begin{aligned}
H'_I &= -J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \right] \\
&= -\frac{J_H}{2} \sum_i \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= -\frac{J_H}{2} \sum_i \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} R_i \left[R_i^+ (\vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}) R_i \right] R_i^+ \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow} \\ a_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= -\frac{J_H}{2} \sum_i \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow}^+ & d_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & -S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow} \\ d_{i,\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= -\frac{J_H S}{2} \sum_i d_{i,\uparrow}^+ d_{i,\uparrow} - d_{i,\downarrow}^+ d_{i,\downarrow} \\
&= -\frac{J_H S}{2} \sum_{i,\sigma} \sigma d_{i,\sigma}^+ d_{i,\sigma}, \tag{1.6}
\end{aligned}$$

donde $\sigma = \pm 1$.

Ahora llevaremos a cabo la transformación en la parte cinética,

$$\begin{aligned}
H_C &= -\sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} \\
&= -\sum_{i,j} t_{i,j} \begin{pmatrix} a_{i,\uparrow}^+ & a_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{j,\uparrow} \\ a_{j,\downarrow} \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

así,

$$\begin{aligned}
H'_C &= -\sum_{i,j} t_{i,j} \begin{pmatrix} d_{i,\uparrow}^+ & d_{i,\downarrow}^+ \end{pmatrix} R_i^+ R_j \begin{pmatrix} d_{j,\uparrow} \\ d_{j,\downarrow} \end{pmatrix} \\
&= -\sum_{i,j,\sigma,\sigma'} t_{i,j} d_{i,\sigma}^+ (R_i^+ R_j)_{\sigma,\sigma'} d_{j,\sigma'}.
\end{aligned}$$

Dado que estamos interesados en el límite $J_H \gg zt$, el espín del electrón itinerante debe ser paralelo al espín localizado, por lo que sólo debemos conservar el elemento de matriz $(R_i^+ R_j)_{\uparrow,\uparrow}$,

$$(R_i^+ R_j)_{\uparrow,\uparrow} = \cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)},$$

entonces,

$$H'_C = - \sum_{i,j} t_{i,j} d_{i,\uparrow}^+ (R_i^+ R_j)_{\uparrow,\uparrow} d_{j,\uparrow}.$$

Resulta conveniente definir los siguientes operadores para electrones sin espín,

$$\begin{aligned} c_j &\equiv d_{j,\uparrow}, \\ c_i^+ &\equiv d_{i,\uparrow}^+, \end{aligned}$$

y definiendo la amplitud de salto efectiva,

$$\begin{aligned} \tilde{t}_{i,j} &\equiv t_{i,j} (R_i^+ R_j)_{\uparrow,\uparrow} \\ &= t_{i,j} \left[\cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)} \right] \end{aligned}$$

donde $\varpi_{i,j} = \phi_i - \phi_j$ es la fase de Berry [23]. Así obtenemos el hamiltoniano

$$H'_C = - \sum_{i,j} \tilde{t}_{i,j} c_i^+ c_j.$$

Si suponemos que los espines localizados yacen en el mismo plano, entonces $\phi_i = \phi_j$ y $\varpi_{i,j} = 0$, de manera que $\tilde{t}_{i,j} = t_{i,j} \cos \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right)$, donde $\theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$ es el ángulo relativo entre los espines localizados i y j , por lo que obtenemos finalmente, considerando sólo primeros vecinos, el hamiltoniano de doble intercambio,

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} t_{i,j} \cos \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right) (c_i^+ c_j + H.c.). \quad (1.7)$$

Este modelo explica satisfactoriamente algunas de las propiedades físicas de las manganitas, por lo que su estudio se ha visto incrementado en años recientes [24].

1.1.2. El modelo de súper intercambio

La interacción de intercambio de los iones magnéticos se debe esencialmente al traslape de los orbitales electrónicos en iones vecinos. Sin embargo, existen materiales que presentan una fuerte interacción entre los iones magnéticos a pesar de estar separados, en la estructura cristalina, por iones no magnéticos. Esta interacción tiende a alinear antiferromagnéticamente los momentos, dando lugar a una

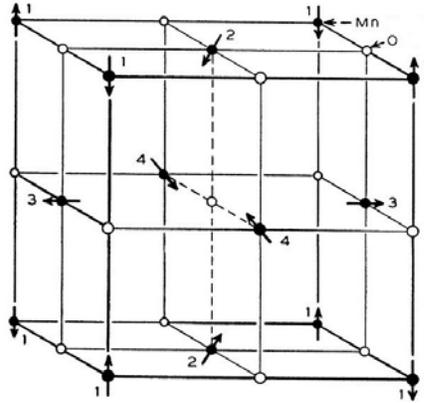


Figura 1.3: Estructura magnética del compuesto MnO .

estructura magnética ordenada. Un ejemplo de dichos materiales es el MnO , cuya estructura es tipo $NaCl$ y se muestra en la Fig. 1.3, en la cual podemos ver que los iones magnéticos Mn^{2+} y los no magnéticos O^{2-} se encuentran ordenados en estructuras cúbicas centradas en las caras fcc desfasadas una de la otra a lo largo de una diagonal. Las cuatro redes cúbicas simples que conforman la estructura centrada en las caras muestran cada una un orden antiferromagnético perfecto, pero no muestran interacción unas con otras. Es decir, los iones magnéticos Mn^{2+} fuertemente correlacionados se encuentran separados por un ión no magnético O^{2-} ubicado exactamente entre ellos, por lo que una interacción de intercambio directo no puede ser la responsable de este comportamiento, sino que se trata de una interacción llamada de *Súper Intercambio* (SI), la cual opera mediante el ión O^{2-} [25].

Consideremos el sistema de dos iones Mn^{2+} ($[Mn^{2+}] = [Ar] 3d^5$) separados por un ión O^{2-} ($[O^{2-}] = 1s^2 2s^2 2p^6$). El mecanismo de súper intercambio asume que un electrón p del ión O^{2-} tiene una probabilidad finita de pasar a un estado s de uno de los iones Mn^{2+} , dejando al ión oxígeno interactuar magnéticamente con el otro ión Mn^{2+} , que conserva su configuración electrónica (ver Fig. 1.4). El modelo asume una fuerte interacción de intercambio del espín del nuevo electrón s , en el ión magnético, con el espín de los electrones d que ya se encontraban ahí. De acuerdo con las reglas de Hund, en el caso de subcapas semillenas o más el alineamiento del espín del electrón s será antiparalelo con el espín de los electrones d . A la

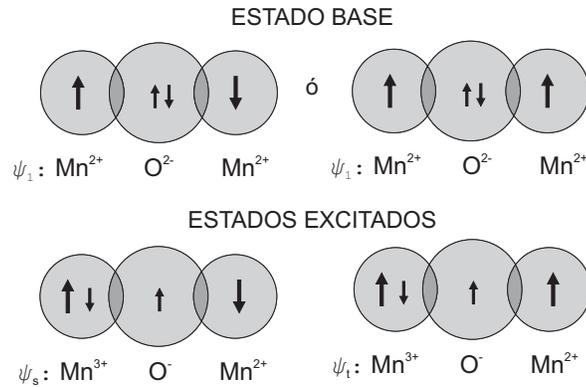


Figura 1.4: Mecanismo de súper intercambio.

configuración de espín inicial la llama *estado base*, mientras que a la configuración final la llama *estado excitado*. El estado base tiene dos posibilidades, el estado singlete y el estado triplete, ambos tienen la misma energía dado que no hay interacción magnética. Situación diferente a la del estado excitado, en el que al haber interacción magnética entre el ión O^- y el ión Mn^{2+} , que permanece inalterado, difieren en energía. Kramers y Anderson demostraron que dadas estas condiciones la energía de interacción magnética total es siempre proporcional a $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, donde \vec{S}_i es el espín total en el ión magnético i . La interacción de intercambio entre el ión O^- y el ión Mn^{2+} es antiferromagnética. Por lo tanto, el mecanismo de súper intercambio favorece un alineamiento antiferromagnético de los iones magnéticos y el estado excitado será singlete Ψ_s .

1.2. Método de Monte Carlo

Monte Carlo es un conjunto de algoritmos numéricos que hacen uso de números aleatorios para obtener una solución aproximada de una gran diversidad de problemas matemáticos, por ejemplo, minimizar el valor de una función de muchas variables, como la energía de un sistema de muchas partículas interactuantes, o el cálculo de integrales en espacios de dimensión muy grande, como la función de partición de sólidos, líquidos o gases.

En esta tesis se nos presenta el problema de obtener el valor de un conjunto de

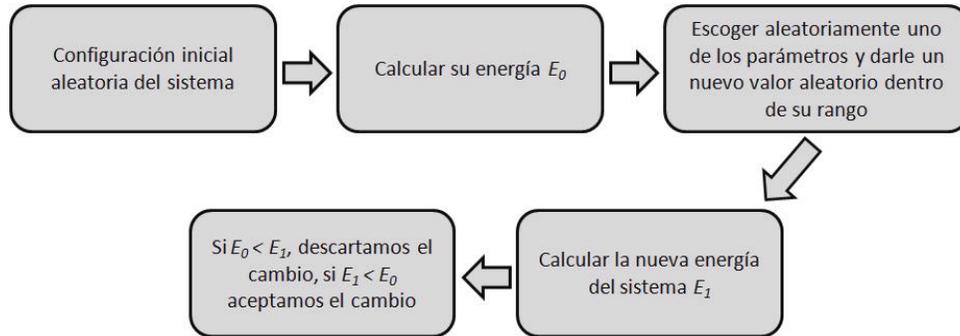


Figura 1.5: Diagrama de flujo del método de Monte Carlo.

parámetros que minimizan la energía de un sistema de partículas, es decir, obtener su estado base. El diagrama de flujo del algoritmo usado para resolver numéricamente este problema se muestra en la Fig. 1.5. Sea $\{x_i\}$ el conjunto de parámetros sobre los cuales llevamos a cabo la minimización, donde cada uno de los parámetros puede tomar valores dentro de un intervalo $[a, b]$. El primer paso es generar aleatoriamente una configuración inicial del sistema, es decir, asignar un valor aleatorio dentro de su rango a cada uno de los parámetros y luego calculamos su energía correspondiente E_0 . El siguiente paso es tomar aleatoriamente uno de los parámetros y asignarle de forma aleatoria un nuevo valor dentro de su rango. Calculamos la energía E_1 de esta nueva configuración. Si $E_0 < E_1$ descartamos el cambio, regresamos a la configuración anterior y repetimos el paso. Si $E_1 < E_0$ aceptamos el cambio, es decir, conservamos la nueva configuración. Repetimos lo anterior un número suficientemente grande de veces para obtener una configuración confiable del estado base del sistema. La diferencia en energía entre la configuración correcta del estado base y una que no lo es suele ser muy pequeña, por lo que es recomendable usar la mayor precisión posible en los cálculos numéricos.

Otro problema que resolvemos aplicando el método Monte Carlo es el cálculo del valor esperado $\langle M \rangle$ de la magnetización M de un sistema magnético en equilibrio termodinámico. La forma directa de calcular el valor esperado es promediando el

valor de la magnetización sobre todos los estados posibles del sistema,

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_{\mu} M_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{Z}, \quad (1.8)$$

donde M_{μ} es la magnetización del estado μ cuya energía es E_{μ} , $\beta = 1/k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura y Z la función de partición canónica del sistema, la cual está dada por

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}.$$

En la práctica tal promedio sólo puede llevarse a cabo en sistemas muy pequeños. Para sistemas más grandes, lo mejor que podemos hacer es promediar sobre un subconjunto de estados, lo cual induce que los cálculos no sean del todo exactos. Lo que debemos hacer es escoger un número suficientemente *grande* de estados *importantes* del sistema, para así obtener una estimación precisa del valor de $\langle M \rangle$. Es de esperarse que entre más estados consideremos, mejor será nuestro cálculo, pero en la práctica sólo podemos considerar una pequeña fracción del número total de estados. Por ello debemos conocer, de alguna manera, aquellos estados en los que es más probable que el sistema se encuentre dada una temperatura T .

Un algoritmo que nos permite hacer este tipo de cálculos fué propuesto por N. Metropolis y colaboradores en 1953 [26]. De acuerdo con el algoritmo de Metropolis, los estados adecuados para la evaluación del valor esperado $\langle M \rangle$ se eligen de acuerdo a una probabilidad P_{μ} ,

$$P_{\mu} = \frac{e^{-\beta E_{\mu}}}{Z}, \quad (1.9)$$

de esta manera, el valor esperado de la observable M puede aproximarse por

$$\langle M \rangle \approx \bar{M} = \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n M_{\mu}, \quad (1.10)$$

donde n es el número de estados importantes que estamos considerando. La implementación del algoritmo no es directa, porque no conocemos explícitamente las probabilidades P_{μ} , sin embargo los puntos necesarios para la evaluación del valor esperado de M pueden generarse a partir de un estado aleatorio inicial a través de

una cadena de Markov de longitud l [27]. El mecanismo de Markov genera un nuevo estado ν a partir de otro estado μ . La probabilidad de transición que se encuentra que es adecuada entre estos estados es la siguiente,

$$W(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta\delta E(\mu \rightarrow \nu)} & \text{si } \delta E(\mu \rightarrow \nu) > 0 \\ 1 & \text{en otro caso} \end{cases}, \quad (1.11)$$

donde $\delta E(\mu \rightarrow \nu) = E_\nu - E_\mu$. Esta definición nos permite que en el límite $l \rightarrow \infty$ la probabilidad de transición hacia un estado μ sea precisamente la probabilidad P_μ dada por la Ec. (1.9).

Generamos la cadena de Markov de la siguiente manera. Dado un estado μ_l obtenemos el siguiente estado de la cadena μ_{l+1} tomando un estado de prueba μ'_l , cuya característica es que es un punto en el espacio fase del sistema que se encuentra dentro de un cubo de probabilidad uniforme de lado a centrado en el punto asociado al estado μ_l . Luego, calculamos el cambio en la energía, si $\delta E(\mu_l \rightarrow \mu'_l) < 0$, es decir, si el estado de prueba es el de menor energía, el cambio se acepta y lo tomamos como el siguiente elemento de la cadena ($\mu_{l+1} = \mu'_l$), si por el contrario $\delta E(\mu_l \rightarrow \mu'_l) > 0$, el cambio se hace con una probabilidad $\exp[-\beta\delta E(\mu_l \rightarrow \mu'_l)]$. En la práctica esto se lleva a cabo comparando la cantidad $\exp[-\beta\delta E(\mu_l \rightarrow \mu'_l)]$ con un número aleatorio η distribuido uniformemente en el intervalo $[0, 1)$. Si $\eta < \exp[-\beta\delta E(\mu_l \rightarrow \mu'_l)]$, el cambio se lleva a cabo y $\mu_{l+1} = \mu'_l$, de lo contrario $\mu_{l+1} = \mu_l$. El proceso se repite hasta formar el conjunto de estados necesarios. El parámetro a se determina empíricamente, tomando en cuenta que si es demasiado grande es poco probable que se acepte el estado de prueba, pero si es muy pequeño se recorrerá muy lentamente el espacio fase.

El algoritmo aquí descrito es un procedimiento que permite crear un estado a partir de otro, pero no proporciona un criterio para elegir la configuración inicial, lo que quiere decir que dicha estado puede crearse con cierta arbitrariedad y que quizá no corresponda a un estado de equilibrio del sistema. Así, para llegar a un estado de equilibrio es necesario avanzar un cierto número ν_0 de configuraciones, las cuales deberán de ignorarse al calcular el valor esperado de las observables para que estas no dependan del estado inicial. También debemos considerar que puede que exista una alta correlación entre los puntos adyacentes de la cadena de Markov, por lo que al calcular el promedio Ec. (1.10) es necesario considerar sólo puntos separados por

cierto número μ_0 de estados dentro de la cadena. De esta manera,

$$\overline{M} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_{\nu_i}, \quad (1.12)$$

donde M_{ν_i} es la magnetización del estado ν_i , $\nu_i = \nu_0 + i\mu_0$ y $n = (l - \nu_0)/\mu_0$.

Una estimación de la incertidumbre en el cálculo de $\langle M \rangle$ es la siguiente,

$$(\sigma_M)^2 = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_{\nu_i}^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_{\nu_i} \right)^2 \right].$$

Esta expresión indica que, en general, el error disminuye al aumentar n .

1.3. Método de la función de Green

A continuación veremos, con algunos detalles, el método de la función de Green. Este método nos permite obtener información acerca de los eigenvalores y los eigenvectores de un operador lineal, hermítico, independiente del tiempo y que además tiene un conjunto completo de funciones propias,

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

que satisfacen la condición de ortonormalidad,

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nm},$$

así como la relación de completez,

$$\sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') + \int dn' \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

donde la suma se extiende sobre las funciones asociadas al espectro discreto y la integral sobre el espectro continuo de L .

La función de Green independiente del tiempo puede definirse como la solución de la ecuación diferencial inhomogénea

$$[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.13)$$

donde z es una variable compleja. Con el fin de facilitar los cálculos introducimos las siguientes definiciones en notación de Dirac:

$$\begin{aligned}\phi_n(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle, \\ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')L(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}' \rangle, \\ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= \langle \mathbf{r} | G | \mathbf{r}' \rangle, \\ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle,\end{aligned}$$

con lo cual podemos escribir

$$\begin{aligned}L|\phi_n\rangle &= \lambda_n|\phi_n\rangle, \\ \langle \phi_n | \phi_m \rangle &= \delta_{nm}\end{aligned}$$

y

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle \phi_n| + \int dn' |\phi_{n'}\rangle\langle \phi_{n'}| = 1.$$

Veamos como queda en esta notación la Ec. (1.13),

$$\begin{aligned}[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) &= zG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) - \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')L(\mathbf{r}'')G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; z)d\mathbf{r}'' \\ &= \langle \mathbf{r} | zG | \mathbf{r}' \rangle - \int \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | G(z) | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{r}'' \\ &= \langle \mathbf{r} | zG | \mathbf{r}' \rangle - \langle \mathbf{r} | LG(z) | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \langle \mathbf{r} | (z - L)G(z) | \mathbf{r}' \rangle.\end{aligned}\tag{1.14}$$

Por otra parte,

$$[z - L(\mathbf{r})]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle,$$

de donde obtenemos finalmente

$$(z - L)G(z) = 1.\tag{1.15}$$

Si los valores propios de $z - L$ son diferentes de cero, ($z \neq \lambda_n$), podemos escribir la función de Green como

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle \phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dn' \frac{|\phi_{n'}\rangle\langle \phi_{n'}|}{z - \lambda_{n'}},\tag{1.16}$$

ó, en la representación del vector de posición,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n} + \int dn' \frac{\phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_{n'}}. \quad (1.17)$$

Ahora, debido a que L es un operador Hermítico todos los λ_n son reales, por lo tanto si $Im\{z\} \neq 0$ tenemos que $z \neq \{\lambda_n\}$, lo cual significa que $G(z)$ es una función analítica en el plano complejo con excepción de los puntos sobre el eje real que corresponden a los valores propios de L . Si $z = \lambda$, donde λ pertenece al espectro continuo de L , $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ no está bien definida, ya que la integral de la Ec. (1.17) tiene un polo. Sin embargo, podemos definir $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ por medio del siguiente límite:

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

donde λ pertenece al espectro continuo. Las funciones $G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ y $G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ están relacionadas de la siguiente forma:

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = [G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)]^*.$$

Usando la Ec. (1.17) y la siguiente identidad:

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x), \quad (1.18)$$

podemos expresar la discontinuidad $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) - G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda)$ como

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') - 2\pi i \int dn' \delta(\lambda - \lambda_{n'}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r}'). \quad (1.19)$$

Usando las Ecs. (1.17) y (1.18), obtenemos los elementos de matriz de la diagonal principal [28]

$$\begin{aligned} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) &= P \left\{ \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_n} + \int dn' \frac{\phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_{n'}} \right\} \\ &\mp i\pi \left\{ \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) \right. \\ &\left. + \int dn' \delta(\lambda - \lambda_{n'}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

La densidad de estados (DOS) por unidad de volumen en el punto \mathbf{r} está dada por

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) + \int dn' \delta(\lambda - \lambda_{n'}) \phi_{n'}(\mathbf{r}) \phi_{n'}^*(\mathbf{r}),$$

usando las Ecs. (1.19) y (1.20) la podemos expresar finalmente como

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda) \} \quad (1.21)$$

$$= -\frac{1}{2\pi i} \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \lambda). \quad (1.22)$$

1.3.1. Expansión de perturbaciones renormalizadas

Cuando los operadores son complicados frecuentemente se aproximan empleando alguna técnica, como la expansión de perturbaciones. Para un hamiltoniano de la forma

$$H = H_0 + H_1, \quad (1.23)$$

donde H_0 es un operador no perturbado y H_1 puede considerarse como una perturbación, es posible aplicar el formalismo de las funciones de Green. En particular para un hamiltoniano de amarre fuerte, en el cual

$$H_0 = \sum_l |l\rangle \varepsilon_l \langle l| \quad (1.24)$$

y

$$H_1 = t \sum_{\langle l, m \rangle} |l\rangle \langle m|. \quad (1.25)$$

La notación $\langle l, m \rangle$ indica que l y m son primeros vecinos. Denotemos por G_0 y G a los operadores de Green correspondientes a H_0 y H , respectivamente,

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

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

ahora,

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

expandiendo el operador $[1 - G_0 H_l]^{-1}$ en serie de potencias obtenemos

$$G = G_0 + G_0 H_1 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0 + \dots,$$

o bién,

$$\begin{aligned} G(l, m) = & G_0(l, m) + \sum_{n_1, n_2} G_0(l, n_1) H_1(n_1, n_2) G_0(n_2, m) \\ & + \sum_{n_1, \dots, n_4} G_0(l, n_1) H_1(n_1, n_2) G_0(n_2, n_3) H_1(n_3, n_4) G_0(n_4, m) + \dots, \end{aligned} \quad (1.26)$$

y con ayuda de la Ec. (1.24) obtenemos que

$$G_0(n_1, n_2) = \delta_{n_1, n_2} G_0(n_1),$$

donde $G_0(n_1)$ es un elemento de la diagonal principal del operador G_0 correspondiente a H_0 , además, $H_1(n_i, n_j)$ es diferente de cero solo si n_i y n_j son primeros vecinos. Con estas consideraciones la Eq. (1.26) puede ser simplificada,

$$G(l, m) = \delta_{l, m} G_0(l) + G_0(l) t G_0(m) \delta_{l, m+1} + \sum_{n_1} G_0(l) t G_0(n_1) t G_0(m) + \dots. \quad (1.27)$$

Existe una correspondencia uno a uno entre los términos de la Ec. (1.27) y el conjunto de todos los caminos posibles que comienzan en el sitio l y terminan en el sitio m , con pasos que conectan un sitio de la red con un sitio primer vecino. Por cada sitio n visitado debemos incluir un factor $G_0(n)$, incluyendo el inicial y el final, mientras que por cada salto agregamos un factor t . Por ejemplo, en la red cuadrada de la Fig. 1.6 se muestra un camino de 5 pasos cuya contribución a la función de Green $G(l, m)$ será

$$G_0(l) t G_0(n_1) t G_0(n_2) t G_0(n_1) t G_0(n_2) t G_0(m).$$

El camino más general que comienza en el sitio l y termina en el sitio m está compuesto por un camino auto-permitido, en el cual ningún sitio es visitado más de una vez, más una decoración, que consiste en un camino cerrado que comienza y termina en un sitio visitado por el camino auto-permitido. En el ejemplo de la red

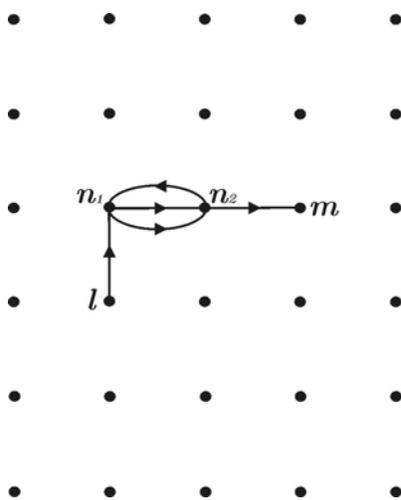


Figura 1.6: Camino de cinco pasos que conecta los sitios l y m de una red cuadrada.

cuadrada, Fig. 1.6, el camino $l \rightarrow n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow m$ es auto-permitido, mientras que el camino $n_2 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2$ es una decoración. Consideremos el subconjunto de todos los caminos cuya única diferencia es la decoración en el sitio l . La contribución de estos caminos será

$$tG_0(n_1) \cdots tG_0(m) \sum_l,$$

donde \sum_l es la suma de las contribuciones de todas las decoraciones en el sitio l , es decir, la suma de las contribuciones de todos los caminos que comienzan y terminan en el sitio l , la cual es igual a $G(l, l)$. De esta manera uno puede omitir todas las decoraciones en el sitio l reemplazando a $G_0(l)$ por $G(l, l)$. Este argumento también es válido para el siguiente sitio, el n_1 , salvo que las decoraciones en este caso deben evitar pasar por el sitio l , pues ya han sido consideradas como parte de las decoraciones de ese sitio. Esto lo haremos explícito reemplazando a $G_0(n_1)$ por $G(n_1, n_1[l])$, donde $[l]$ significa que en la evaluación de $G(n_1, n_1)$ debemos excluir los caminos que pasan por el sitio l . Esta exclusión se obtiene automáticamente si uno asume que $G(n_1, n_1[l])$ es el elemento de matriz n_1, n_1 de H con $\varepsilon_l = \infty$. Como resultado de estas sumas parciales podemos escribir

$$G(l, m) = \sum G(l, l) tG(n_1, n_1[l]) tG(n_2, n_2[l, n_1]) t \dots tG(m, m[l, n_1, n_2, \dots]), \quad (1.28)$$

donde la suma se realiza sobre todas las trayectorias auto-permitidas empezando de l y terminando en m . En particular, los elementos diagonales $G(l, l)$ se pueden escribir como

$$G(l, l) = G_o(l) + \sum G(l, l)tG(n_1, n_1[l])t \cdots tG_o(l), \quad (1.29)$$

en este caso la sumatoria se extiende sobre todas las trayectorias auto-permitidas empezando y finalizando en l [28]. El último factor es $G_o(l)$ debido a que todas las decoraciones en este sitio ya han sido contabilizadas en el factor inicial $G(l, l)$, así

$$G(l, l) = G_o(l) + G(l, l)\Delta(l)G_o(l), \quad (1.30)$$

donde $\Delta(l)$ es llamada la autoenergía y está dada por

$$\Delta(l) = \sum tG(n_1, n_1[l])t \cdots t. \quad (1.31)$$

De esta manera, resolviendo para $G(l, l)$ se tiene finalmente que

$$G(l, l; z) = \frac{G_o(l)}{1 - G_o(l)\Delta(l; z)} = \frac{1}{z - \varepsilon_l - \Delta(l; z)}. \quad (1.32)$$

Las Ecs. (1.28), (1.29) y (1.31) para $G(l, m)$, $G(l, l)$ y $\Delta(l)$ son las llamadas expansiones renormalizadas en teoría de perturbaciones (RPE) [28].

Aplicación del método RPE a una red de Bethe

Las redes de Bethe son aquellas que no presentan caminos cerrados, las cuales se emplean para estudiar las propiedades de los sistemas físicos, especialmente si en ellos existe desorden. Una red de Bethe está completamente caracterizada por el número de primeros vecinos Z , o la conectividad $K = Z - 1$. Podemos llevar a cabo el cálculo de las funciones de Green en estas redes haciendo uso del método RPE.

Consideremos la red de Bethe con $Z = 3$ primeros vecinos que se muestra en la Fig. 1.7, la cual presenta dos tipos de sitios diferentes que tienen asociadas energías ε_1 y ε_2 , y se encuentran alternados en cualquier trayectoria posible sobre la red. Para encontrar su densidad de estados debemos evaluar

$$G(l, l; z) = \frac{1}{z - \varepsilon_l - \Delta(l; z)}. \quad (1.33)$$

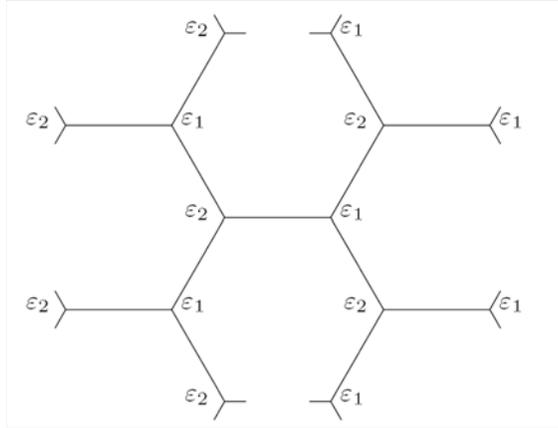


Figura 1.7: Parte de una red de Bethe con $Z = 3$ primeros vecinos. Los sitios con energía ϵ_l se alternan en forma periódica.

En este caso tenemos Z trayectorias auto-permitidas equivalentes partiendo de un sitio l con energía ϵ_l . Cada trayectoria incluirá solo un salto del sitio l a un primer vecino y un salto de regreso al sitio l , debido a que la red no presenta trayectorias cerradas y no debemos visitar un sitio en más de una ocasión. De esta manera la autoenergía del sitio l puede escribirse como

$$\Delta(l) = (K + 1)t^2 G(l + 1, l + 1[l]), \quad (1.34)$$

donde

$$G(l + 1, l + 1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - \Delta(l + 1[l])}. \quad (1.35)$$

A su vez, la autoenergía del sitio $l + 1$ evitando el sitio l está dada por

$$\Delta(l + 1[l]) = Kt^2 G(l + 2, l + 2[l + 1]), \quad (1.36)$$

apareciendo solamente el factor K debido a que ahora estará excluido el sitio l . Entonces la Ec. (1.35) se puede volver a escribir como:

$$G(l + 1, l + 1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 G(l + 2, l + 2[l + 1])}. \quad (1.37)$$

Para el sitio $l + 2$ habrá una conectividad similar a la existente para el sitio $l + 1$,

$$G(l + 2, l + 2[l + 1]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 G(l + 3, l + 3[l + 2])}. \quad (1.38)$$

Por otra parte, al considerar la periodicidad de la red nos encontramos con que $G(l+3, l+3[l+2]) = G(l+1, l+1[l])$, así que las Ecs. (1.37) y (1.38) se transformarán en:

$$G(l+1, l+1[l]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 G(l+2, l+2[l+1])} \quad (1.39)$$

$$G(l+2, l+2[l+1]) = \frac{1}{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 G(l+1, l+1[l])}. \quad (1.40)$$

La pareja de Ecs. (1.39) y (1.40) constituyen el sistema a resolver. Haciendo $A = G(l+1, l+1[l])$ y $B = G(l+2, l+2[l+1])$, tendremos el sistema de ecuaciones

$$A\{z - \epsilon_{l+1} - Kt^2 B\} = 1 \quad (1.41)$$

$$B\{z - \epsilon_{l+2} - Kt^2 A\} = 1, \quad (1.42a)$$

cuyas soluciones son:

$$B = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+2})} \pm \frac{\sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+2})} \quad (1.43)$$

$$A = \frac{(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+1})} \pm \frac{\sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}}{2Kt^2(z - \epsilon_{l+1})}. \quad (1.44)$$

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

$$\Delta(l) = \frac{(K+1)}{2K(z - \epsilon_{l+1})} [(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}]. \quad (1.45)$$

Si lo anterior se reemplaza en la Ec. (1.33), obtenemos lo siguiente,

$$\begin{aligned} G(l, l; z) &= \frac{1}{z - \epsilon_l - \Delta(l; z)} \\ &= \{2K(z - \epsilon_{l+1})\} / \{(z - \epsilon_l)(2K)(z - \epsilon_{l+1}) \\ &\quad - (K+1)[(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2}) \\ &\quad \pm \sqrt{(z - \epsilon_{l+1})^2(z - \epsilon_{l+2})^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_{l+1})(z - \epsilon_{l+2})}]\}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

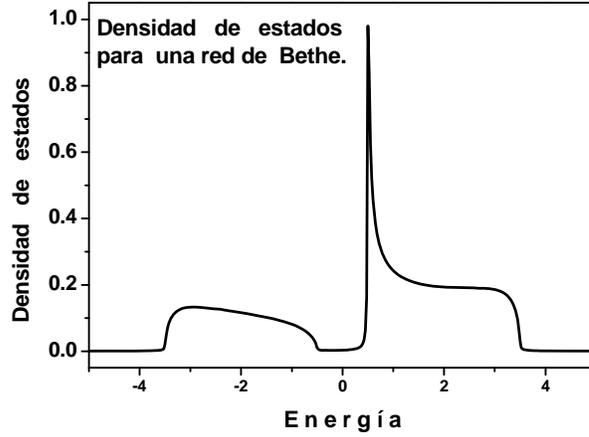


Figura 1.8: Densidad de estados para una red de Bethe donde cada punto tiene cuatro vecinos cercanos. Las auto-energías de sitio son $\epsilon_A = 0.5$ y $\epsilon_B = -0.5$ y la conectividad es $K = 3$.

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

$$G(l, l; z) = \frac{2K(z - \epsilon_2)}{\{(z - \epsilon_1)(2K)(z - \epsilon_2) - (K + 1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)^2(z - \epsilon_1)^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)}\}}, \quad (1.47)$$

o bien, para cada sitio:

$$G(1; z) = \frac{2K(z - \epsilon_2)}{D}, \quad (1.48)$$

$$G(2; z) = \frac{2K(z - \epsilon_1)}{D}, \quad (1.49)$$

donde

$$D = (z - \epsilon_1)(2K)(z - \epsilon_2) - (K + 1)[(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1) \pm \sqrt{(z - \epsilon_2)^2(z - \epsilon_1)^2 - 4Kt^2(z - \epsilon_2)(z - \epsilon_1)}]. \quad (1.50)$$

El espectro consistirá de dos sub-bandas, cuyos bordes se determinan cuando se calculan los ceros de la raíz cuadrada que aparece en la Ec. (1.50); la inferior se

extenderá desde $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) - \sqrt{\frac{1}{4}(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4Kt^2}$ hasta ϵ_2 , mientras que la superior lo hará desde ϵ_2 hasta $\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2) + \sqrt{\frac{1}{4}(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + 4Kt^2}$. La relevancia de estos intervalos radica en el hecho de que es en ellos donde existirá una DOS diferente de cero, pues es ahí donde las funciones de Green, Ecs. (1.48) y (1.49), tendrán parte imaginaria. La DOS correspondiente a los sitios con energía ϵ_1 (ϵ_2) es ρ_1 (ρ_2), donde

$$\rho_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G(i, E)\}; \quad i = 1, 2. \quad (1.51)$$

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

$$G(l, l; z) = \frac{2K}{(K-1)(z - \epsilon_o) + (K+1)\sqrt{(z - \epsilon_o)^2 - 4Kt^2}}. \quad (1.52)$$

Una gráfica de la DOS *vs.* la energía, para una red de Bethe con cuatro vecinos cercanos y dos tipos de sitios diferentes ($\epsilon_A = 0.5$ y $\epsilon_B = -0.5$), se presenta en la Fig. 1.8. La gráfica se obtuvo de la función de Green Ec. (1.48) que puede asociarse a una red cuadrada con sitios *A* y *B* alternados.

Capítulo 2

Propiedades magnéticas de un sistema en una dimensión con transición estructural

En este capítulo se presenta el modelo que proponemos para el estudio del orden de carga y de espín, así como el comportamiento estructural de sistemas magnéticos unidimensionales. El modelo incorpora una interacción entre electrones itinerantes y la estructura cristalina caracterizada por el modelo SSH, una interacción de doble intercambio entre el espín de los electrones itinerantes y los espines localizados, así como una interacción de súper intercambio entre espines localizados en sitios de primeros vecinos.

2.1. El modelo electrónico

Para describir a los electrones itinerantes e_g , así como la interacción de su espín con el de los electrones localizados t_{2g} , consideramos el hamiltoniano de doble intercambio,

$$H_{DE} = - \sum_{i,\sigma} t_{i,i+1} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i, \quad (2.1)$$

donde $c_{i,\sigma}^+$ ($c_{i,\sigma}$) es el operador de creación (aniquilación) de un electrón itinerante con espín σ en el sitio i , $t_{i,i+1} = t$ es la amplitud de salto entre primeros vecinos y J_H es el acoplamiento de intercambio intra-atómico de Hund en el sitio i entre el espín de un electrón itinerante $\vec{\sigma}_i$ y el espín total de los electrones localizados en ese sitio, \vec{S}_i . Esta ecuación representa la contribución de doble intercambio, la cual favorece un ordenamiento ferromagnético de los espines localizados y cuyo peso en la configuración del sistema es función del número de electrones itinerantes por sitio x . También vamos a considerar un acoplamiento de súper intercambio a primeros vecinos entre los espines de los electrones localizados \vec{S}_i , el cual está dado por la siguiente ecuación

$$H_{SE} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}, \quad (2.2)$$

siendo J una energía de interacción que estabiliza una fase antiferromagnética ($J > 0$) en ausencia de electrones itinerantes, es decir, para $x = 0$, y que compite con la energía de doble intercambio para $x > 0$. Sumando ambas contribuciones obtenemos el hamiltoniano de doble intercambio y súper intercambio,

$$H_{DE-SE} = -t \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i + J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}. \quad (2.3)$$

Finalmente, vamos a considerar un acoplamiento electrón itinerante-red haciendo uso del modelo SSH, el cual fué propuesto por Su, Schrieffer y Heeger para estudiar la formación de solitones en cadenas de polímeros conjugados, cuya estructura presenta enlaces sencillos y dobles en forma alternada [29]. La idea fundamental de este modelo es que la amplitud de salto de un electrón itinerante de un sitio a un sitio vecino se incrementa cuando la distancia entre los sitios disminuye, reforzando de esta manera el enlace. La contribución de los electrones itinerantes al enlace la considera de la siguiente manera. El complicado potencial interatómico es representado haciendo uso de una constante de acoplamiento electrón-red, $g_t \simeq \partial t / \partial y$ ($g_t < 0$), la cual describe el cambio en la amplitud de salto t de un sitio de la cadena a uno vecino, en función de una pequeña variación en la longitud del enlace y . El hamiltoniano que propone el modelo es el siguiente,

$$H_{SSH} = g_t \sum_{i,\sigma} y_{i,i+1} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.) + \frac{K_t}{2} \sum_i y_{i,i+1}^2, \quad (2.4)$$

donde $y_{i,i+1}$ es la variación en la distancia entre los sitios i , $i + 1$. Es importante mencionar que en ausencia del acoplamiento electrón-red, la distancia interatómica de equilibrio original a_0 (y por tanto t) es el resultado de los enlaces formados por los electrones presentes en el sistema, excepto por los itinerantes. La constante elástica K_t se refiere a ese estado de equilibrio. Los electrones itinerantes dan una contribución adicional al enlace la cual se manifiesta como una contracción de la cadena, $\Delta L = \sum_{i=1}^{N-1} y_{i,i+1} \leq 0$, siendo L su tamaño original. Definimos los siguientes parámetros adimensionales,

$$\begin{aligned}\delta_{i,i+1} &= g_t y_{i,i+1}/t, \\ \lambda &= 2g_t^2/\pi t K_t,\end{aligned}$$

donde $\delta_{i,i+1}$ es un parámetro para la distorsión de la cadena y a λ se le conoce como la constante de acoplamiento. En términos de estos parámetros podemos reescribir la Ec. (2.4) como

$$H_{SSH} = -t \sum_i \delta_{i,i+1} (c_i^+ c_{i+1} + h.c.) + \frac{t}{\pi\lambda} \sum_i \delta_{i,i+1}^2, \quad (2.5)$$

donde el signo negativo en la amplitud de salto hace explícito que $g_t < 0$.

Combinando las Ecs. (2.3) y (2.5) obtenemos lo siguiente,

$$H = -t \sum_{i,\sigma} (1 + \delta_{i,i+1}) (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i + J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \frac{t}{\pi\lambda} \sum_i \delta_{i,i+1}^2, \quad (2.6)$$

donde $|\delta_{i,i+1}| \ll 1$. El modelo de doble intercambio supone un fuerte acoplamiento de Hund, $J_H \rightarrow \infty$, además considera a los espines localizados como clásicos, lo cual permite definir un ángulo relativo entre espines localizados en sitios de primeros vecinos, $\theta_{i,i+1}$. Esta aproximación se encuentra justificada dadas las similitudes de los cálculos clásicos y cuánticos en sistemas electrónicos [30, 31, 32]. Tomando en cuenta la Ec. (1.7) obtenemos finalmente el hamiltoniano completo [33],

$$H = -t \sum_i (1 + \delta_{i,i+1}) \cos\left(\frac{\theta_{i,i+1}}{2}\right) (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + h.c.) + JS^2 \sum_i \cos(\theta_{i,i+1}) + B \sum_i \delta_{i,i+1}^2, \quad (2.7)$$

donde $S_i = S_{i+1} = S$ y $B/t = 1/\pi\lambda$. Debido al fuerte acoplamiento de Hund, el espín de los electrones itinerantes es paralelo o antiparalelo al de los electrones localizados, por lo que se consideran electrones sin espín. El ángulo relativo $\theta_{i,i+1}$ ($0 \leq \theta_{i,i+1} \leq \pi$) es caracterizado por los ángulos polares ϕ_i, φ_i de los espines localizados, los cuales se definen respecto a un eje z , el cual se toma como eje de cuantización del espín de los electrones itinerantes.

En la Ec. (2.7) es evidente la correlación entre la estructura magnética y las distorsiones de la red. Debido a la dependencia de la amplitud de salto respecto de la configuración de espín, la contribución de los electrones itinerantes a los enlaces varía según el estado magnético del sistema.

2.2. La cadena lineal infinita a un ángulo

Comenzaremos analizando el caso de una cadena lineal infinita con espines clásicos localizados y una concentración de electrones itinerantes x cuya energía está dada por la Ec. (2.7) y con $\theta_{i,i+1} = \theta$, $0 \leq \theta \leq \pi$ [34]. Si $\theta = 0$ tendremos una configuración ferromagnética (F), si $\theta = \pi$ la configuración es antiferromagnética (AF) y finalmente el caso $0 < \theta < \pi$ corresponde a una configuración antiferromagnética canteda (AFC). Debido a que tenemos un solo ángulo relativo entre espines localizados en sitios vecinos, tendremos una fase homogénea con un solo valor para las distorsiones de la cadena, $\delta_{i,i+1} = \delta_u$.

Consideremos el siguiente estado en la representación de Wannier,

$$|m\rangle = \cdots (0)_{m-1} (1)_m (0)_{m+1} \cdots ,$$

el cual simboliza a un electrón itinerante sin espín que se encuentra en el sitio m de la cadena. La configuración total de estados es el ensamble $\{|m\rangle\}$ con $m \in [-\infty, \infty]$, es decir, consideramos todas las posiciones posibles de los electrones itinerantes dentro de la cadena. La acción del hamiltoniano (2.7) sobre el estado $|m\rangle$ está dada por

$$H |m\rangle = -t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (|m+1\rangle + |m-1\rangle) + (JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2) |m\rangle, \quad (2.8)$$

y las componentes del hamiltoniano son

$$\langle m+1 | H | m \rangle = -t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.9)$$

$$\langle m-1 | H | m \rangle = -t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.10)$$

$$\langle m | H | m \rangle = JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2. \quad (2.11)$$

Esta representación simboliza el salto electrónico entre los sitios m y $m+1$ (2.9), entre los sitios m y $m-1$ (2.10), y la autoenergía del estado m (2.11).

El estado total que es solución de la Ec. (2.7) se puede escribir como una onda plana,

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ikan} |n\rangle, \quad (2.12)$$

donde a es la constante de red, $L \rightarrow \infty$ es el tamaño de la cadena y k es el vector de onda de la red recíproca. La solución $|k\rangle$ puede también ser definida, gracias a la periodicidad de la amplitud de salto, como

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ika(n+1)} |n+1\rangle. \quad (2.13)$$

Las dos soluciones (2.12) y (2.13) son iguales en el límite infinito y la única diferencia es la fase $n+1$, la cual permite establecer un vínculo entre los estados en el ensamble $\{|m\rangle\}$. Así,

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ikan} |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n e^{ika(n+1)} |n+1\rangle,$$

entonces,

$$\sum_n e^{ikan} (|n\rangle - e^{ika} |n+1\rangle) = 0,$$

el ensamble de funciones $\{e^{ikan}\}_n$ es linealmente independiente, por lo que esta igualdad se cumplirá solo si

$$\begin{aligned} |n\rangle &= e^{ika} |n+1\rangle \\ &= T |n+1\rangle, \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde T , definido por e^{ika} , es el operador de traslación entre estados. La ecuación anterior está relacionada con el teorema de Bloch, pero está establecida dentro del espacio real de Wannier. La generalización del operador de traslación es directa,

$$\begin{aligned} |n\rangle &= e^{ikal} |n+l\rangle \\ &= T |n+l\rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

De esta manera, gracias a la simetría de traslación es suficiente considerar sólo un estado para resolver el hamiltoniano (2.7), los otros estados pueden deducirse a partir de éste mediante el operador de traslación T .

Dentro del espacio definido por T , el hamiltoniano (2.7) es una matriz de 1×1 y su aplicación al estado $|m\rangle$ tiene como resultado lo siguiente,

$$H |m\rangle = -t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (|m+1\rangle + |m-1\rangle) + (JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2) |m\rangle. \quad (2.16)$$

Usando el vector de traslación podemos escribir

$$\begin{aligned} |m+1\rangle &= e^{-ika} |m\rangle, \\ |m-1\rangle &= e^{ika} |m\rangle, \end{aligned}$$

así, sustituyendo estas relaciones en (2.16) obtenemos

$$\begin{aligned} H |m\rangle &= -t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) (e^{-ika} + e^{ika}) |m\rangle + (JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2) |m\rangle \\ &= \left(-2t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2 \right) |m\rangle, \end{aligned} \quad (2.17)$$

o bién,

$$\begin{aligned} H &= \left(-2t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2 \right) |m\rangle \langle m| \\ &= -2t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Podemos obtener la relación de dispersión del sistema, $\epsilon(k)$, a partir del determinante de la ecuación anterior,

$$\text{Det}(H - \epsilon(k)) = 0,$$

así,

$$\epsilon(k) = -2t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(ka) + JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2. \quad (2.19)$$

A partir del hamiltoniano (2.18) y de la energía (2.19) podemos calcular la función de Green en el espacio real, y por lo tanto la densidad de estados. Los términos de la energía $\epsilon(k)$ correspondientes a las contribuciones magnética y elástica, $JS^2 \cos(\theta) + B\delta_u^2$, representan un corrimiento de la densidad de estados, pero no cambian su forma y por lo tanto sus propiedades físicas, por lo que para calcularla omitiremos estos términos, definiendo la siguiente energía del sistema

$$E(k) = \epsilon(k) - JS^2 \cos(\theta) - B\delta_u^2.$$

De la Ec. (1.15) tenemos que

$$G = \frac{1}{Z - H},$$

con $Z = E + i\eta$, $\eta \rightarrow \infty$ y $\phi = ka$ obtenemos la función de Green en el espacio recíproco,

$$G(E, \phi) = \frac{1}{E + i\eta + 2t(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(\phi)}. \quad (2.20)$$

Para obtener la función de Green en el espacio real calculamos la transformada de Fourier de la ecuación anterior,

$$G(E, m) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi e^{im\phi} G(E, \phi), \quad (2.21)$$

para el ión $m = 0$ obtenemos

$$G(E, m = 0) = \frac{1}{\sqrt{(E + i\eta)^2 - 4t^2(1 + \delta_u)^2 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}}, \quad (2.22)$$

usando la Ec. (1.22) calculamos la densidad de estados,

$$\rho(E, m) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} G(E, m) \quad (2.23)$$

así,

$$\rho(E, m = 0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(4t^2(1 + \delta_u)^2 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - E^2)}{\sqrt{4t^2(1 + \delta_u)^2 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - E^2}}, \quad (2.24)$$

donde $\Gamma(y)$ es la función escalón definida por

$$\Gamma(y) = \begin{cases} 1, & \text{si } y > 0 \\ 0, & \text{si } y < 0 \end{cases} . \quad (2.25)$$

La amplitud de la densidad de estados (2.24) nos permite estimar el grado de dispersión de la energía de una partícula en el sitio m , el cual es función de θ y va como $4t \cos(\theta/2)$. Para $\theta = 0$, lo cual corresponde al caso ferromagnético, la amplitud es máxima, mientras que para $\theta = \pi$, el caso antiferromagnético, $E = 0$ y la densidad de estados es una función delta, $\rho(E, m = 0) = \delta(E)$, por lo que la partícula está bien localizada en el sitio $m = 0$.

A partir de la densidad de estados $\rho(E)$ y de la distribución de Fermi $f(E, T)$ podemos calcular la concentración electrónica x y la energía total U correspondiente a una temperatura T ,

$$x = \int dE \rho(E) f(E, T), \quad (2.26)$$

$$U = \int dE \rho(E) E f(E, T), \quad (2.27)$$

donde

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.28)$$

con μ el potencial químico y k_B la constante de Boltzmann. A $T = 0$ se cumple que $\mu = \epsilon_F$, donde ϵ_F es la energía de Fermi, y que $f(E) = 1$ para $E < \epsilon_F$ mientras que $f(E) = 0$ para $E > \epsilon_F$. Tomando en cuenta lo anterior obtenemos la concentración electrónica

$$x = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsen \left(\frac{\epsilon_F}{2t(1 + \delta_u) \cos \left(\frac{\theta}{2} \right)} \right), \quad (2.29)$$

y su energía correspondiente,

$$U = -\frac{2}{\pi} t(1 + \delta_u) \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \text{sen}(\pi x).$$

2.2.1. Diagrama de fase magnético y la estabilidad de las fases

Tomando en cuenta la contribución magnética y la elástica, la energía total del sistema está dada por

$$\frac{U}{t}(\theta, \delta_u) = -\frac{2}{\pi}(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x) + \frac{JS^2}{t} \cos(\theta) + \frac{B}{t} \delta_u^2. \quad (2.30)$$

La cadena lineal a un ángulo presenta tres posibles fases magnéticas que presentan comportamientos físicos diferentes, la fase antiferromagnética canteda, en la cual $\theta \in (0, \pi)$, la fase ferromagnética en la que $\theta = 0$ y finalmente la fase antiferromagnética, para la cual $\theta = \pi$. Calcularemos la condición de estabilidad de estas fases igualando el gradiente de $U/t(\theta, \delta_u)$ a cero para encontrar los puntos críticos. Luego usaremos la condición para que estos puntos sean mínimos, que consiste en que el determinante de la matriz Hessiana de $U/t(\theta, \delta_u)$ evaluado en los puntos críticos sea positivo. Las condiciones para las componentes del gradiente de $U/t(\theta, \delta_u)$ son

$$\frac{\partial U/t}{\partial \delta_u} = -\frac{2}{\pi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x) + 2\frac{B}{t} \delta_u = 0, \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial U/t}{\partial \theta} = \frac{1}{\pi}(1 + \delta_u) \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x) - \frac{JS^2}{t} \text{sen}(\theta) = 0, \quad (2.32)$$

de la primera ecuación obtenemos

$$\delta_u = \frac{t}{\pi B} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x), \quad (2.33)$$

sustituyendo en la segunda ecuación,

$$\frac{1}{\pi} \text{sen}\frac{\theta}{2} \text{sen}(\pi x) + \frac{t}{\pi^2 B} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}^2(\pi x) - \frac{JS^2}{t} \text{sen}(\theta) = 0, \quad (2.34)$$

cuyas soluciones son

$$\theta_1 = 0, \quad (2.35)$$

$$\theta_2 = \pm 2 \text{ArcCos}\left(\frac{2\pi \text{sen}(\pi x)}{4\pi^2 \frac{JS^2}{t} + \frac{t}{B} (\cos(2\pi x) - 1)}\right). \quad (2.36)$$

Por otra parte, la condición para que los puntos singulares sean mínimos es

$$\text{Det} \left(\begin{array}{cc} \frac{\partial^2 U/t}{\partial \theta^2} & \frac{\partial^2 U/t}{\partial \theta \partial \delta_u} \\ \frac{\partial^2 U/t}{\partial \delta_u \partial \theta} & \frac{\partial^2 U/t}{\partial \delta_u^2} \end{array} \right) \Big|_{PC} > 0, \quad (2.37)$$

donde PC es un punto crítico, es decir,

$$2\left(\frac{B}{t}\right) \left[\frac{1}{2\pi}(1 + \delta_u) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x) - \frac{JS^2}{t} \cos(\theta) \right] - \left[\frac{1}{\pi} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \text{sen}(\pi x) \right]^2 \Big|_{PC} > 0. \quad (2.38)$$

Fase Ferromagnética. Esta fase corresponde al punto crítico

$$\begin{aligned} \theta_F &= 0, \\ \delta_F &= \frac{t}{\pi B} \text{sen}(\pi x), \end{aligned} \quad (2.39)$$

sustituyendo estos valores en la Ec. (2.38) obtenemos la condición de estabilidad,

$$\frac{1}{2\pi} \text{sen}(\pi x) + \frac{1}{2\pi^2} \frac{t}{B} \text{sen}^2(\pi x) > \frac{JS^2}{t}, \quad (2.40)$$

donde $(JS^2/t) \geq 0$. Finalmente la energía de esta fase es

$$\frac{U_F}{t} = -\frac{2}{\pi}(1 + \delta_F) \text{sen}(\pi x) + \frac{JS^2}{t} + \frac{B}{t} \delta_F^2. \quad (2.41)$$

De la Ec. (2.39) tenemos que si $x = 0$, $\delta_u = 0$, es decir, en ausencia de electrones itinerantes la cadena no presenta distorsiones, mientras que para $x = 1/2$, $\delta_F = t/\pi B = \lambda$ la distorsión es máxima, resultando una contracción de la cadena. La longitud del enlace se ve afectada mediante el parámetro de acoplamiento electrónico g_t , $y = (t/g_t)\delta_F$.

Fase Antiferromagnética. De las Ecs. (2.33) y (2.34) podemos ver que el punto

$$\begin{aligned} \theta_{AF} &= \pi, \\ \delta_{AF} &= 0, \end{aligned} \quad (2.42)$$

será crítico sólo para las concentraciones $x = 0$ y $x = 1$. Así, en ausencia de electrones itinerantes la cadena no presenta distorsiones, misma situación, para el caso

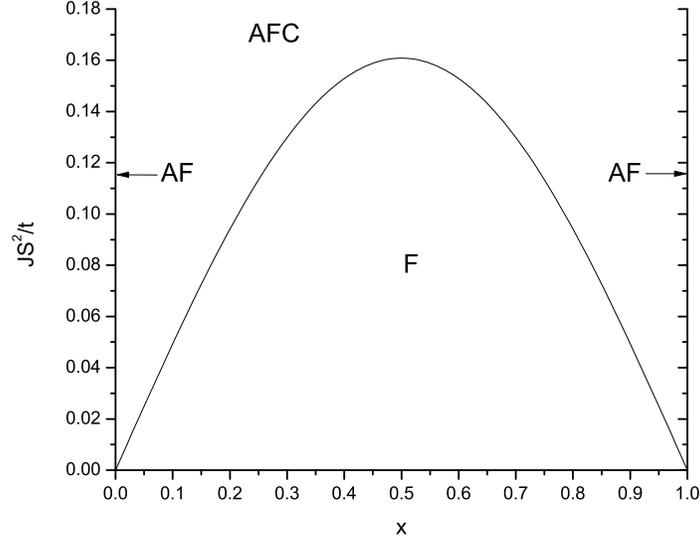


Figura 2.1: Diagrama de fase magnético para la cadena lineal a un ángulo en función de la concentración electrónica x y de la interacción de súper intercambio JS^2/t con $B/t = 30$. En este se muestran las fases ferromagnética (F), antiferromagnética (AF) y antiferromagnética canteda (AFC).

de un electrón itinerante por sitio, esto debido a que estos se encuentran localizados y no contribuyen de manera adicional a los enlaces, a mayor movilidad de los electrones itinerantes, mayor contracción de los enlaces. La condición de estabilidad dada por la Ec. (2.38) es

$$\frac{JS^2}{t} > 0, \quad (2.43)$$

y con energía

$$\frac{U_{AF}}{t} = -\frac{JS^2}{t}. \quad (2.44)$$

Fase Antiferromagnética Canteda. Para las concentraciones comprendidas entre 0 y 1 tenemos una fase paramagnética estable no trivial dada por el ángulo

$$\theta_P = 2ArcCos \left(\frac{2\pi sen(\pi x)}{4\pi^2 \frac{JS^2}{t} + \frac{t}{B} (\cos(2\pi x) - 1)} \right). \quad (2.45)$$

La condición de estabilidad de la fase ferromagnética, Ec. (2.40), nos proporciona la frontera entre ambas fases,

$$\frac{1}{2\pi} \text{sen}(\pi x) + \frac{1}{2\pi^2} \frac{t}{B} \text{sen}^2(\pi x) = \frac{JS^2}{t}, \quad (2.46)$$

la cual corresponde a una transición de segundo orden. En la Fig. 2.1 se muestra el diagrama de fase magnético completo.

2.3. La cadena lineal y su transición estructural

Ahora vamos a calcular el diagrama de fase magnético de una cadena lineal de $N = 24$ sitios, con espines clásicos localizados, en función de la interacción de súper intercambio JS^2/t y de la concentración de electrones itinerantes x . Estamos interesados en la relación entre la estructura magnética y las distorsiones de la cadena a $T = 0$ K [33]. Para llevar a cabo este estudio, proponemos el modelo electrónico dado por la Ec. (2.7), en el cual existe simetría electrón-hueco, por lo que será suficiente considerar concentraciones $0 \leq x \leq 0.5$. También vamos a considerar condiciones abiertas a la frontera, de tal forma que la cadena podrá contraerse o dilatarse libremente. Esta libertad está modulada por la constante B , la cual tendrá un valor en nuestros calculos de $B/t = 30$, que corresponde a un límite de acoplamiento muy débil $\lambda \approx 0.01$, esto para garantizar desplazamientos pequeños de los átomos en relación a su posición de equilibrio.

El problema consiste en encontrar el estado de mínima energía dado un valor de la energía de súper intercambio JS^2/t y de la concentración de electrones itinerantes x . Es decir, debemos optimizar el valor de $N - 1$ ángulos $\theta_{i,i+1}$ y $N - 1$ valores de $\delta_{i,i+1}$. Para esto usamos una simulación clásica de Monte Carlo, en la cual las energías del sistema se obtienen diagonalizando el hamiltoniano de la Ec. (2.7). En general esto nos permite dar una descripción relativamente simple de las fases del sistema en términos de un pequeño número de variables, además de hacer posible un estudio analítico que confirma las fronteras de las fases obtenidas numéricamente. Los eigenvalores Z del hamiltoniano (2.7) se calculan a partir del siguiente

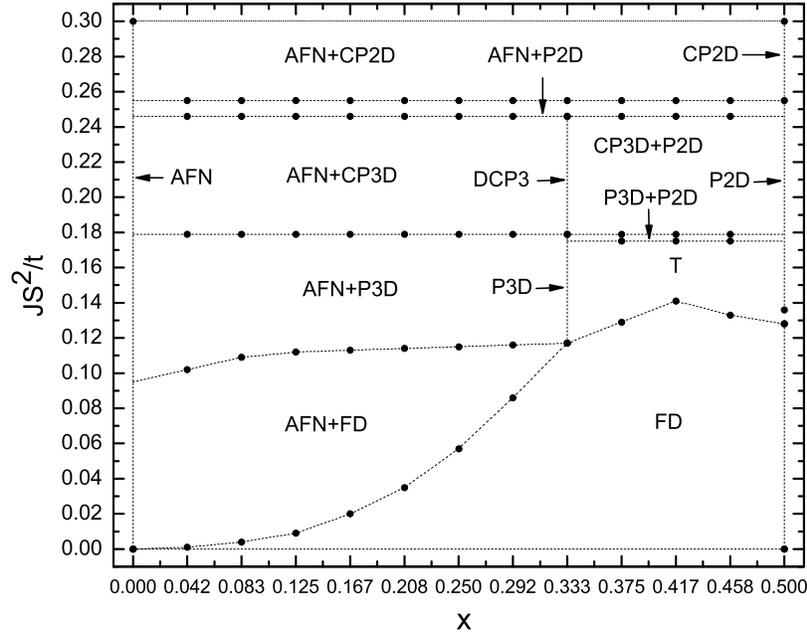


Figura 2.2: Diagrama de fase magneto-elástico como función de la energía de súper intercambio JS^2/t y de la densidad de electrones itinerantes x , para un valor típico de la energía elástica $B/t = 30$. Las líneas punteadas son solo guías que facilitan su visualización. Las fases presentes se describen en el texto.

determinante,

$$\det \begin{pmatrix} -Z & h_{1,2} & 0 & \cdots & 0 \\ h_{2,1} & -Z & h_{2,3} & \cdots & 0 \\ 0 & h_{3,2} & -Z & \ddots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & h_{N-1,N} \\ 0 & 0 & & h_{N,N-1} & -Z \end{pmatrix} = 0, \quad (2.47)$$

donde $h_{i+1,i} = h_{i,i+1} = -t(1 + \delta_{i,i+1}) \cos(\theta_{i,i+1}/2)$. La energía total U tendrá tres

contribuciones, la parte cinética proveniente de los electrones itinerantes,

$$E_{cin} = \sum_{i=1}^{\epsilon_F} Z_i,$$

donde ϵ_F es el nivel de Fermi, la parte magnética, originada por la interacción entre espines localizados en sitios de primeros vecinos,

$$E_{mag} = JS^2 \sum_{i=1}^{N-1} \cos(\theta_{i,i+1})$$

y finalmente la contribución elástica, generada al desplazar a los átomos de su posición de equilibrio,

$$E_{elas} = B \sum_{i=1}^{N-1} \delta_{i,i+1}^2,$$

así,

$$U = E_{cin} + E_{mag} + E_{elas}. \quad (2.48)$$

En la Fig. 2.2 se muestra el diagrama de fase completo, el cual es resultado de la simulación de Monte Carlo y de un estudio analítico que confirma las fronteras de las fases. A continuación describiremos con detalle cada una de las fases presentes en el diagrama.

2.3.1. Fase antiferromagnética no distorsionada

En ausencia de electrones itinerantes, $x = 0$, encontramos una fase antiferromagnética (*AFN*), en la cual $\theta_{i,i+1} = \pi$, $i = 1, \dots, 23$. Esta fase no presenta distorsiones en los enlaces, es decir, $\delta_{i,i+1} = 0$, mientras que la energía por sitio está dada por

$$\frac{U_{AFN}}{tN} = -\frac{JS^2}{t} \frac{N-1}{N}. \quad (2.49)$$

Podemos ver que en el límite termodinámico, $N \rightarrow \infty$, esta energía es igual a la de la cadena lineal infinita a un ángulo Ec.(2.44).

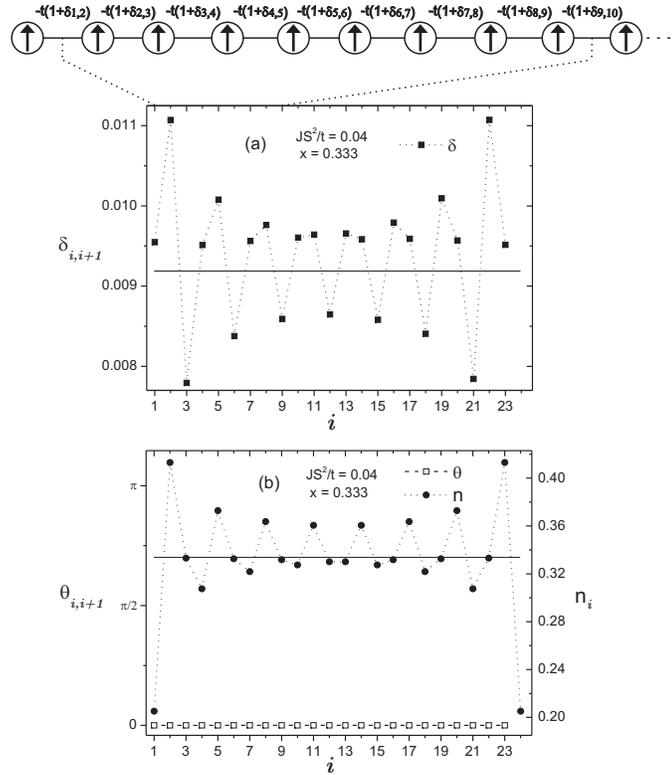


Figura 2.3: Fase FD para ocho electrones itinerantes ($x = 1/3$) y $JS^2/t = 0.04$. Se muestran (a) Distorsiones $\delta_{i,i+1}$, (b) Ángulos $\theta_{i,i+1}$ (en radianes) y la densidad de carga n_i . Las líneas sólidas representan el resultado correspondiente para el límite termodinámico, $N \rightarrow \infty$. También se presenta la configuración de espines localizados.

2.3.2. Fase ferromagnética distorsionada

Para valores de la densidad de electrones itinerantes $0 < x \leq 0.5$ y de la interacción de súper intercambio $0 \leq JS^2/t \lesssim 0.141$ se estabiliza una fase ferromagnética distorsionada (*FD*), en la cual todos los espines localizados se alinean en la misma dirección.

En la Fig. 2.3(a) se muestran los valores de las distorsiones $\delta_{i,i+1}$ para $x = 1/3$ y $JS^2/t = 0.04$. En la Fig. 2.3(b) se presentan los resultados para la configuración de espines localizados $\theta_{i,i+1}$ y de la densidad de carga en cada sitio, n_i para ese mismo

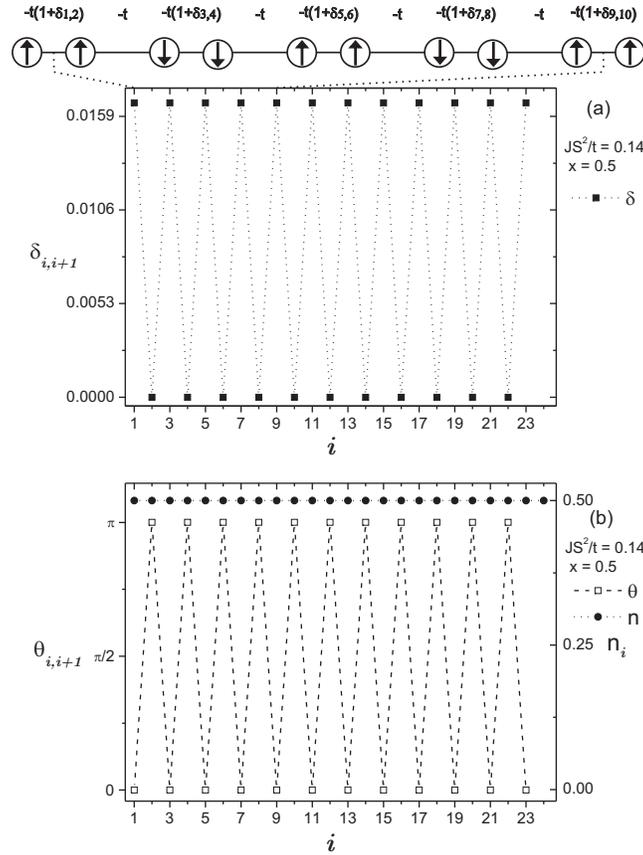


Figura 2.4: Fase $P2D$ para $x = 0.5$ y $JS^2/t = 0.14$.

punto del diagrama de fase. Las líneas sólidas representan el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ dado por la Ec. (2.39) y por $n_i = x$. Las oscilaciones presentes en esta fase son un efecto del tamaño finito de la cadena y de las condiciones abiertas a la frontera. También se esperaría obtener una distorsión tipo Peierls, sin embargo, en este caso es muy pequeña debido al acoplamiento débil que hemos considerado.

2.3.3. Fase polarónica de dos sitios con distorsión

Cuando se incrementa el valor de la interacción de súper intercambio ($JS^2/t \gtrsim 0.12$) se estabiliza una fase que presenta pequeños polarones magnéticos de dos sitios

(*P2D*) que son independientes unos de otros. Estos polarones son cuasipartículas que consisten en un electrón itinerante más una zona de influencia que presenta orden magnético y distorsiones en los enlaces. En estos casos se puede obtener una solución analítica del problema dado que la matriz que es necesario diagonalizar, de tamaño 24×24 , está formada por bloques de 3×3 . Para el llenado commensurable $x = 1/2$, por arriba de la fase *FD* en la Fig. 2.2, encontramos una fase *P2D*, que consiste en polarones de dos sitios acoplados antiferromagnéticamente unos con otros. En cada polarón $\theta_{i,i+1} = 0$ y $\delta_{i,i+1} = t/2B$, fuera de ellos $\theta_{i,i+1} = \pi$ y $\delta_{i,i+1} = 0$, además, el cálculo de la densidad de carga muestra que atrapa un electrón itinerante. Fuera de estos no hay distorsiones y tampoco carga, como se muestra en la Fig. 2.4 para un valor de $JS^2/t = 0.14$. En la Fig. 2.2 también encontramos una fase *CP2D*, cuya diferencia respecto a la fase *P2D* es que dentro de cada polarón $\theta_{i,i+1} = \theta$, con $\theta \in (0, \pi)$. Es decir, es una fase intermedia entre la *P2D* y la *AFN*.

2.3.4. Fase polaronica de tres sitios con distorsión

Similarmente a la fase anterior, la fase *P3D* consta de polarones pero la zona de influencia del polarón es de tres sitios, los cuales alinean su espín en la misma dirección $\theta_1 = \theta_2 = 0$, atrapan un electrón y presentan distorsión $\delta_1 = \delta_2 = \delta_p$. Un ejemplo de esta fase se muestra en la Fig. 2.5, donde $x = 1/3$ y $JS^2/t = 0.14$. Esta fase se transforma en una cantéada *CP3D* para valores mayores de JS^2/t . En esta fase los polarones de tres sitios son independientes y cada uno tiene una energía

$$\begin{aligned} \frac{U}{t} = & -\sqrt{(1 + \delta_1)^2 \cos^2\left(\frac{\theta_1}{2}\right) + (1 + \delta_2)^2 \cos^2\left(\frac{\theta_2}{2}\right)} \\ & + \frac{JS^2}{t} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) + \frac{B}{t} (\delta_1^2 + \delta_2^2). \end{aligned} \quad (2.50)$$

En ausencia de distorsiones en la red existe una degeneración en la estructura magnética de los polarones dada por la condición

$$\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2) = \frac{1}{8(JS^2/t)} - 2, \quad (2.51)$$

sin embargo, el grado de libertad adicional que son las distorsiones de la red rompen esta degeneración y en su lugar obtenemos una diversidad de fases. La fase *P3D*

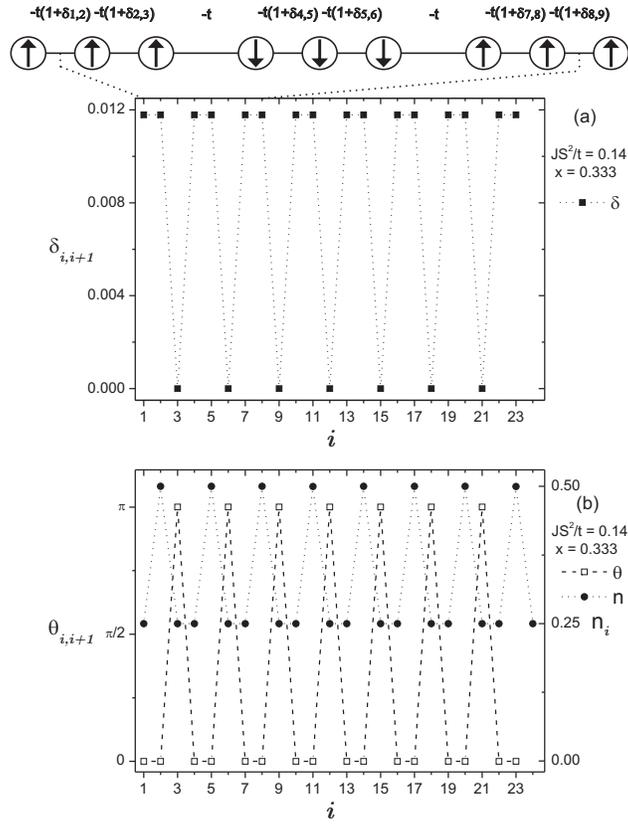


Figura 2.5: Fase $P3D$ para $x = 0.333$ y $JS^2/t = 0.14$.

es un caso particular de la fase $CP3D$ en la que $\theta_1 = \theta_2 = 0$ y $\delta_1 = \delta_2 = \delta_p = t/(2\sqrt{2}B)$, esto dentro de cada polarón. Si fijamos una concentración $x = 1/3$ y $JS^2/t = 0.14$ la fase es $P3D$, pero si aumentamos el valor de JS^2/t tenemos el caso de una fase parcial $CP3D$, en la que uno de los ángulos sigue siendo cero, pero el otro tiende a π hasta formar una fase $P2D$. Luego, el ángulo que había permanecido fijo tiende a π , para forman una fase AF ,

$$\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow \nearrow \rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow \rightarrow \nwarrow \uparrow\downarrow \rightarrow \downarrow\downarrow.$$

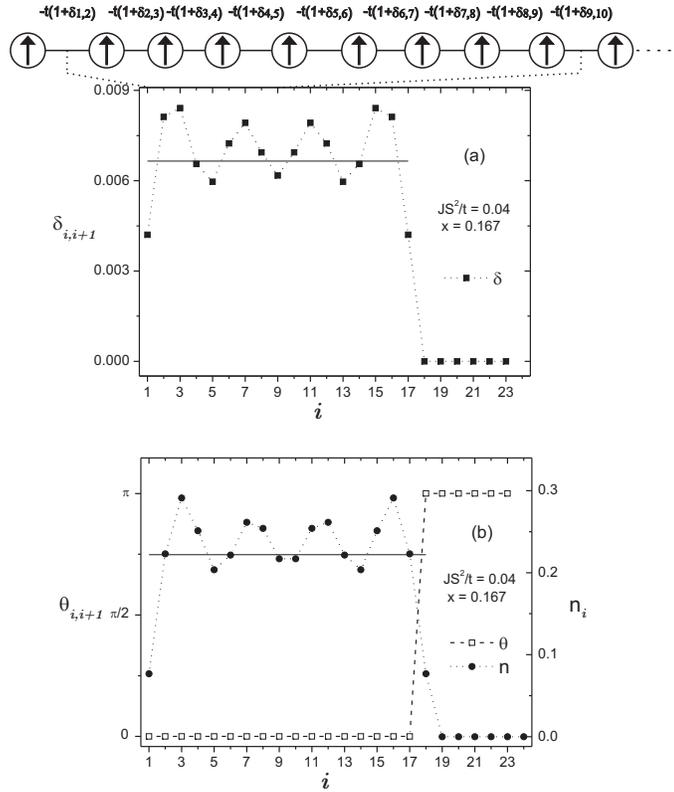


Figura 2.6: Separación de fase $AFN + FD$ para 4 electrones itinerantes ($x = 0.167$) y $JS^2/t = 0.04$ mostrando: (a) $\delta_{i,i+1}$ y (b) los ángulos y la distribución de carga, así como un esquema parcial de la configuración de espín.

2.3.5. Separación de fases

De acuerdo con el diagrama de fase, Fig. 2.2, para un valor fijo de la interacción de súper intercambio JS^2/t tenemos zonas de transición entre las fases ferromagnéticas o polarónicas y la fase antiferromagnética cuando $x \rightarrow 0$. Éstas corresponden a fases que presentan una estructura ferromagnética o polarónica inmersa en un fondo antiferromagnético. En este sentido son como "islas" ferromagnéticas en un fondo antiferromagnético. A continuación describimos estas fases.

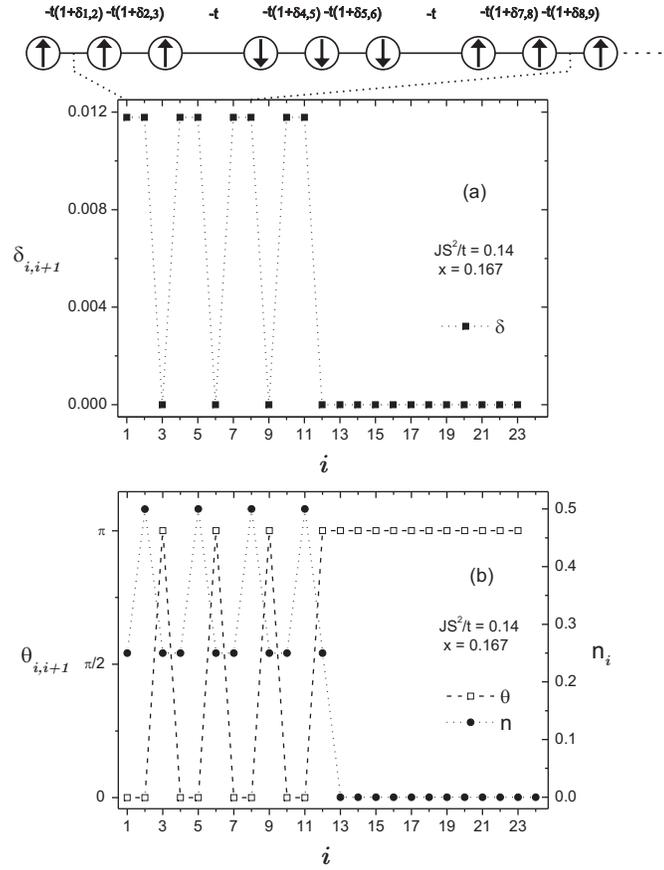


Figura 2.7: Fase $AFN + P3D$ para 4 electrones itinerantes ($x = 0.167$) y $JS^2/t = 0.14$. Cada polarón atrapa un electrón y el resto de la cadena no contiene carga.

Fase AFN+FD

A bajas densidades, entre la fase antiferromagnética (AFN) y la ferromagnética (FD) encontramos una separación de fase, que consiste de una región ferromagnética distorsionada, en la cual se concentra la carga electrónica, inmersa en un fondo antiferromagnético sin carga y sin distorsión, como se muestra en la Fig. 2.6. En esta figura la línea sólida representa el límite termodinámico Ec. (2.39) y $n_i = x$. La solución optimizada presenta una estructura magnética con ángulos ceros y $\pi/2$ exactos para los dominios ferromagnético y antiferromagnético, respectivamente.

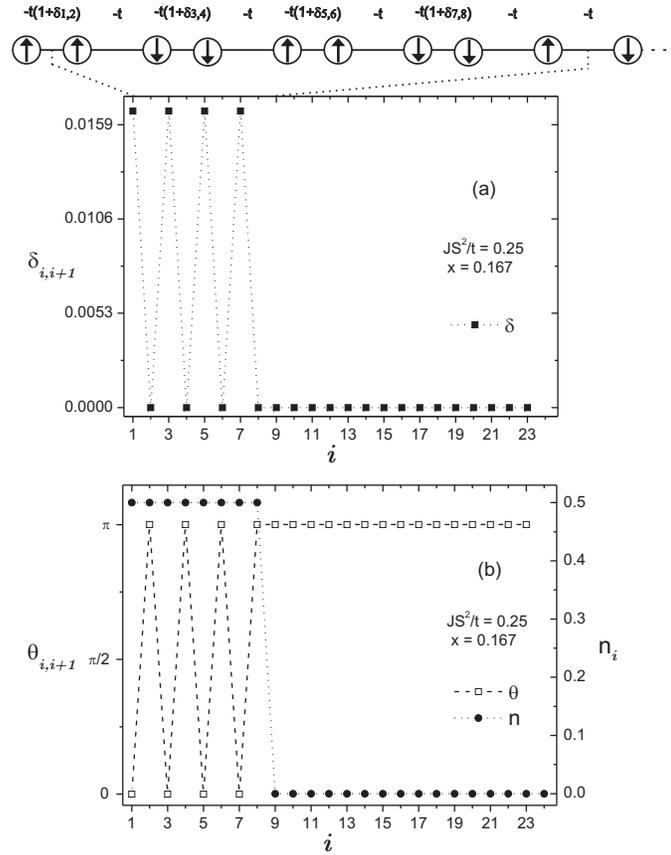


Figura 2.8: Fase $AFN + P2D$ para 4 electrones itinerantes ($x = 0.167$) y $JS^2/t = 0.25$.

Fases $AFN+P3D$ y $AFN+P2D$

La fase $AFN + P3D$ es degenerada y presenta polarones de tres sitios, uno por electrón itinerante, que pueden estar ordenados o no. En la Fig. 2.7 se muestra un ejemplo de esta fase. Una fase similar que se estabiliza para $JS^2/t \gtrsim 0.245$ es la $AFN + P2D$. La Fig. 2.8 muestra una fase que corresponde a cuatro electrones itinerantes y un valor de $JS^2/t = 0.25$.

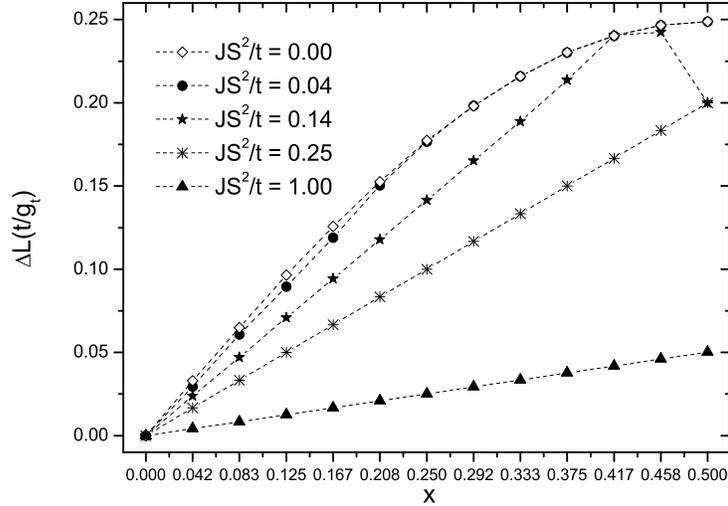


Figura 2.9: Contracción de la cadena ΔL como función de la concentración electrónica x para varios valores de la energía de súper intercambio JS^2/t . Las líneas punteadas son guías que permiten su visualización.

2.3.6. Contracción de la cadena y energía de las fases

Las fases polarónicas de dos y tres sitios se estabilizan gracias a un acoplamiento con la red. El grado de libertad adicional que representan las distorsiones de la cadena les permite minimizar su energía creando estos polarones magneto-elásticos. La fase ferromagnética presenta contracciones en toda la cadena, esto debido a que la carga se encuentra distribuida en todos los sitios. La contracción total de la cadena está dada por

$$\Delta L = \sum_{i=1}^{N-1} y_{i,i+1} = \frac{t}{g_t} \sum_{i=1}^{N-1} \delta_{i,i+1}. \quad (2.52)$$

En la Fig. 2.9 se muestra la contracción total para las diferentes fases en unidades de t/g_t .

En la Fig. 2.10 presentamos el comportamiento de la energía por sitio U/Nt como función de la concentración de electrones de conducción para diferentes valores de JS^2/t . Como era de esperarse, tanto ΔL como U/Nt varían linealmente con x dentro

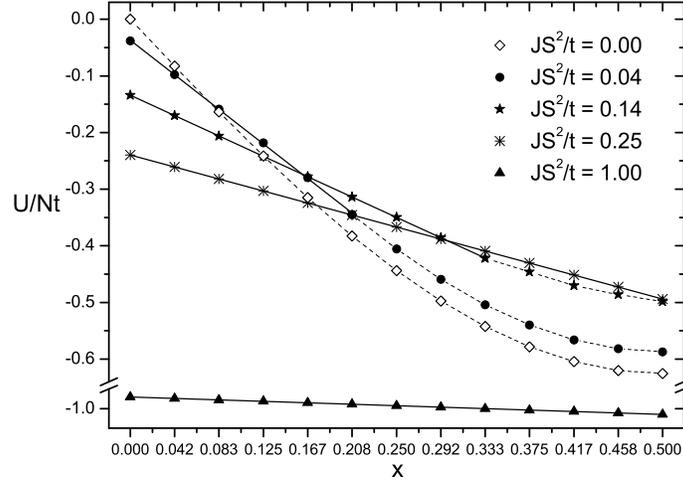


Figura 2.10: Comportamiento de la energía total U/Nt como función de x para diferentes valores de JS^2/t . Las líneas punteadas son guías que facilitan su visualización.

de las zonas de transición de las fases. En las fases $P2D$, $CP2D$, $P3D$ y $CP3D$ cada polarón atrapa un electrón, formando una cristalización de Wigner. Tanto en las separaciones de fases $AFN + P3D$, $AFN + CP3D$, como en las fases $P2D$, $CP2D$, $P3D$ y $CP3D$, existe degeneración respecto a su posición, ordenadas o no unas con respecto a otras, esto mientras se mantenga el número de enlaces ferro y antiferro. Esta degeneración unifica ideas como la separación de fases y polarones individuales y responde de manera natural a la inestabilidad en la energía de Fermi.

El efecto magneto-elástico que hemos obtenido involucra contracciones de los enlaces, lo que implica cambios en los parámetros de red, los cuales deberían ser observables. Esperamos que este efecto ocurra en sistemas cuasi-unidimensionales en los cuales los iones magnéticos se encuentren acoplados mediante una interacción del tipo de doble intercambio, como por ejemplo en los magnetos moleculares y en las escaleras de espín.

Capítulo 3

Estudio de la doble perovskita



En 1947, John Bardeen y Walter Brattain dan a conocer un dispositivo semiconductor el cual controla y regula una corriente eléctrica mediante la aplicación de un pequeño voltaje [35]. Este dispositivo, que sería posteriormente conocido como *transistor*, marcó una revolución en la electrónica, debido a que resolvía muchos de los inconvenientes de los dispositivos usados previamente, como el alto consumo de energía y el gran volumen que ocupaban. Desde entonces, el transistor ha sido usado extensivamente debido a las diferentes aplicaciones que se le encontraron.

Actualmente, la miniaturización de los dispositivos semiconductores para aplicaciones tecnológicas nos ha llevado a la necesidad de considerar no sólo la carga del electrón, sino también su espín, para el diseño de nuevos componentes microelectrónicos. Los dispositivos electrónicos que se basan en el espín del electrón para ejecutar sus funciones forman lo que se llama la *espintrónica*. El espín del electrón está estrechamente relacionado con las propiedades magnéticas de los materiales. A la subdisciplina de la espintrónica que hace uso de materiales ferromagnéticos se le llama *magnetoeléctrica*.

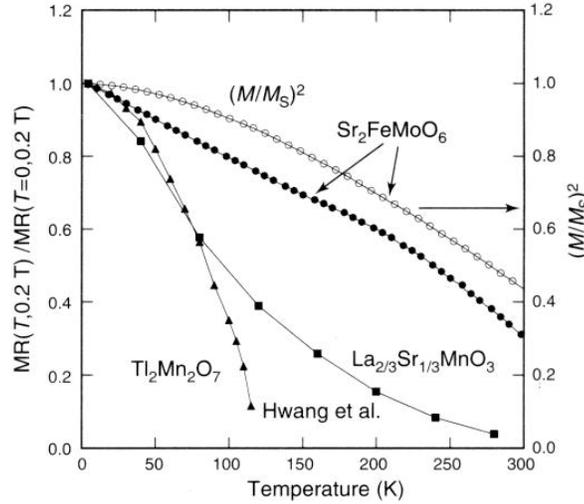


Figura 3.1: Comparación de la magnetorresistencia en función de la temperatura para $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_6$, $Tl_2Mn_2O_7$ y Sr_2FeMoO_6 [12].

3.1. El fenómeno de la magnetorresistencia y el desorden catiónico

Uno de los efectos espintrónicos más ampliamente estudiado ha sido el de la *magnetorresistencia gigante* (MRG), el cual fue descubierto en 1988 en materiales a base de multicapas metálicas [1]. El efecto consiste en un gran cambio en las propiedades conductoras del material cuando le es aplicado un campo magnético. El término *gigante* es usado para distinguir entre este efecto y el de la magnetorresistencia anisotrópica, el cual es diez veces más débil. La MRG es usada en sensores magnéticos y en casi todas las cabezas lectoras de disco duro. En 1993 se descubrió la *magnetorresistencia colosal* (MRC) [2], efecto incluso más intenso que el de la MRG, en un compuesto a base de manganeso con valencia mixta y con estructura perovskita (manganita).

Los materiales tecnológicamente atractivos son aquéllos que presentan magnetorresistencia gigante o colosal con un campo magnético del orden de unos pocos kOe . Este tipo de magnetorresistencia se presenta en mayor medida en materiales con alta polarización de sus electrones itinerantes. Algunos de estos compuestos son

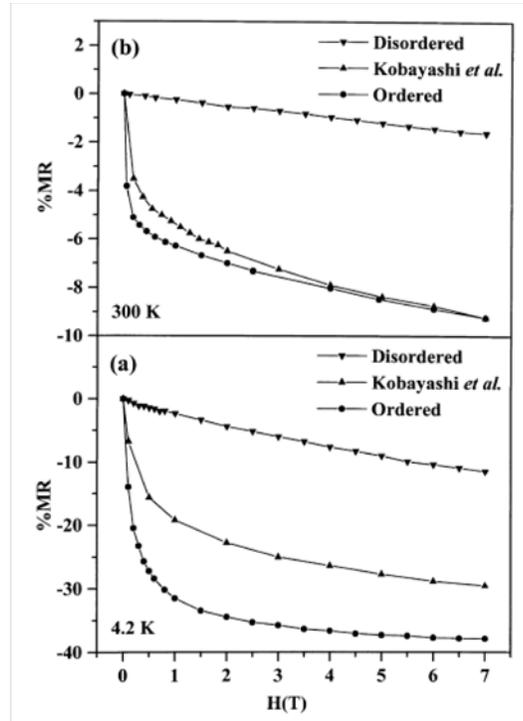


Figura 3.2: Comportamiento de la MR en función del campo aplicado. Se muestran los casos ordenado, desordenado y el resultado del cálculo de Kobayashi [15].

ferromagnéticos medio metálicos [4, 36], en los que la polarización es del 100 % en el estado base, por lo que el rendimiento de la magnetorresistencia es máximo.

Algunos de los materiales que tienen una temperatura de Curie T_C mayor que la temperatura ambiente son las manganitas (360 K). Sin embargo, estos materiales tienen fundamentalmente dos dificultades. Una es que presentan una evolución no monótona de la MR cerca de T_C , lo cual es grave porque muchas aplicaciones requieren una respuesta lineal con la temperatura. Además, la MR de bajo campo decrece más rápidamente con la temperatura que el momento magnético.

El Sr_2FeMoO_6 (*SFMO*) es un material ferromagnético medio metálico que también presenta MR de bajo campo [12]. Una de sus virtudes es que tiene una T_C superior a la de las manganitas, del orden de 420 K. Más importante aún es que la MR disminuye con la temperatura más lentamente que en las manganitas, como

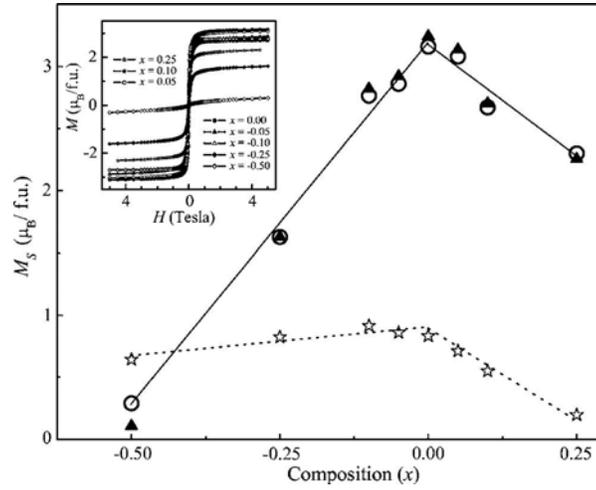


Figura 3.3: Magnetización de saturación experimental (círculos abiertos) y teórica (triángulos sólidos) del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ en función de la composición x a $4.2 K$ y $5 T$ [37]. Las estrellas representan la contribución calculada de los electrones de conducción al momento magnético por unidad de fórmula.

se muestra en la Fig. 3.1. Sin embargo, también presenta algunos problemas que limitan sus potenciales aplicaciones. Su síntesis requiere de altas temperaturas y de atmosferas muy controladas y reductoras, condiciones en las que es difícil evitar la presencia de defectos de tipo catiónico (desorden). En este tipo de defectos algunos sitios de la estructura cristalina que le corresponden al ión Fe son ocupados por iones Mo y viceversa. Tal desorden va en detrimento de las propiedades medio metálicas del material [15], como se muestra en la Fig. 3.2. Se han hecho esfuerzos para estudiar muestras con diferentes grados de desorden [14, 15, 38], sin embargo es difícil tener un control microscópico detallado de tales procesos.

Con el fin de estudiar el desorden catiónico se ha sintetizado el compuesto no estequiométrico $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ sobre un rango $-1 \leq x \leq 0.25$ [37], obteniendo el comportamiento de la magnetización de saturación que se muestra en la Fig. 3.3. Podemos observar que el máximo se obtiene para el caso estequiométrico $x = 0$. Para $0 \leq x \leq 0.25$ los iones Fe excedentes se ubican en sitios de Mo , y su espín se alinea antiferromagnéticamente respecto a los iones Fe que se encuentran en los sitios correctos, disminuyendo así la magnetización de saturación. Un efecto similar

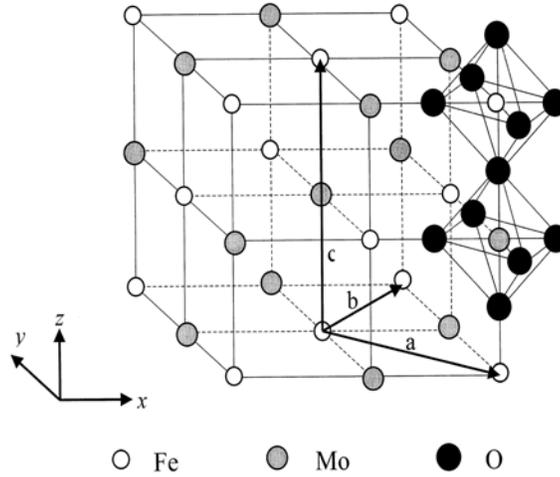


Figura 3.4: Estructura de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 . Los átomos Sr , que ocupan las posiciones centradas en el cuerpo, no se muestran por claridad de la figura. Aquí (x, y, z) son los ejes cúbicos y (a, b, c) son los ejes cristalográficos.

se obtiene en el caso $-1 \leq x \leq 0$, en el que los iones Mo excedentes depolarizan el sistema.

Nuestro objetivo es estudiar el comportamiento de la polarización de espín en función del desorden catiónico del sistema $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. Para esto propondremos un modelo electrónico y a partir de este calcularemos la densidad de estados y el comportamiento de la polarización de espín.

3.2. Estructura cristalina, electrónica y magnética del Sr_2FeMoO_6

Los materiales con fórmula general $A_2BB'O_6$, donde A es una tierra alcalina y B y B' son metales de transición (cationes), tienen una estructura tipo doble perovskita en la que octaedros BO_6 y $B'O_6$ se alternan en las tres direcciones. Los cationes pueden presentarse ordenados en planos, alternándose en las tres direcciones espaciales, o desordenados por completo. El orden se ve favorecido por la diferencia de carga y de radio iónico entre ellos, es decir, de que tan distinguibles son uno del

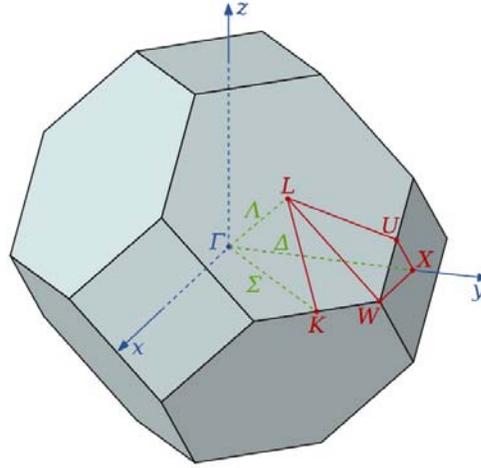


Figura 3.5: Primera zona de Brillouin de una red fcc . Los puntos indicados tienen una alta simetría, esto los hace importantes para el cálculo de la densidad de estados y de la estructura de bandas.

otro [39].

Consideremos la doble perovskita, completamente ordenada, de Sr_2FeMoO_6 ($SFMO$). En ésta, el oxígeno actúa como puente entre cada par de átomos Fe y Mo formando octaedros FeO_6 y MoO_6 que yacen en dos subredes fcc interpenetradas, como se muestra en la Fig. (3.4). Esta estructura se puede describir dentro del grupo espacial $Fm\bar{3}m$, es decir, es un sistema con simetría cúbica. La red recíproca de esta estructura es bcc , y la primera zona de Brillouin (1ZB) es el octaedro truncado que se muestra en la Fig. 3.5. También en esta figura se muestran puntos de alta simetría que son importantes en el cálculo de la densidad de estados (DOS) y de la estructura de bandas.

3.2.1. Cálculo de la estructura electrónica

Si bien se creía que la física del compuesto $SFMO$ era muy similar a la de las manganitas, existe evidencia, tanto experimental como de cálculos de la estructura de las bandas, de un orden ferrimagnético, lo cual implica un acoplamiento antiparalelo entre los átomos de Fe y Mo . Esto contrasta con el acoplamiento fe-

ferromagnético que se da en las manganitas. La estructura electrónica del compuesto ferromagnético ordenado *SFMO* ha sido estudiada empleando espectroscopía óptica [40] y espectroscopia de fotoemisión electrónica [41], obteniendo información que concuerda adecuadamente con los cálculos de estructura de bandas que se han hecho empleando diferentes métodos [42].

Los átomos *Sr* y *O* tienen valencias +2 y -2, respectivamente, por lo que ambos tienen su última capa (*p*) llena. En el *SFMO* el ión *Fe* participa con una valencia +3 por lo que tiene una configuración electrónica $[Fe^{3+}] = [Ar]3d^5$, dando como resultado una configuración de espín $S = 5/2$, mientras que el ión *Mo* lo hace con una valencia +5, cuya configuración electrónica es $[Mo^{5+}] = [Kr]4d^1$ con un espín $S = 1/2$.

Aquí llevamos a cabo el cálculo de la densidad de estados y de la estructura de bandas usando el programa WIEN2k¹, el cual usa el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW), procedimiento para calcular la estructura electrónica de los sólidos basado en teoría de funcionales de la densidad (DFT) [43]. También se ha usado la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el cálculo del potencial de correlación intercambio.

En la Fig. (3.6) se muestra el resultado del cálculo de la densidad de estados (DOS) tanto para los portadores de espín mayoritarios (espín \uparrow) como para los minoritarios (espín \downarrow). Podemos ver que en la DOS del espín \uparrow existe una brecha al nivel de Fermi de aproximadamente 0.65 eV, mientras que para el espín \downarrow hay una significativa DOS en una vecindad del nivel de Fermi. Esto denota el carácter *medio metálico* del material con una polarización de espín completamente negativa, $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = -1$, donde N_{σ} es el número de estados ocupados con espín σ al nivel de Fermi.

La simetría cúbica de la coordinación octaédrica con carga negativa de los átomos oxígeno alrededor de los sitios metálicos genera un campo cristalino que desdobra los estados *d* en t_{2g} y e_g . El estado base t_{2g} es un triplete, el estado excitado e_g es un doblete, y se encuentran separados por una brecha $\Delta_{CF} = 10Dq$, donde Dq es la intensidad del campo cristalino [44]. Esto lo podemos ver en la Fig. 3.9. Los estados con espín \downarrow t_{2g} del *Fe* y del *Mo* presentan ocupación, mientras que los

¹Estos resultados se obtuvieron en colaboración con el Dr. Pablo de la Mora.

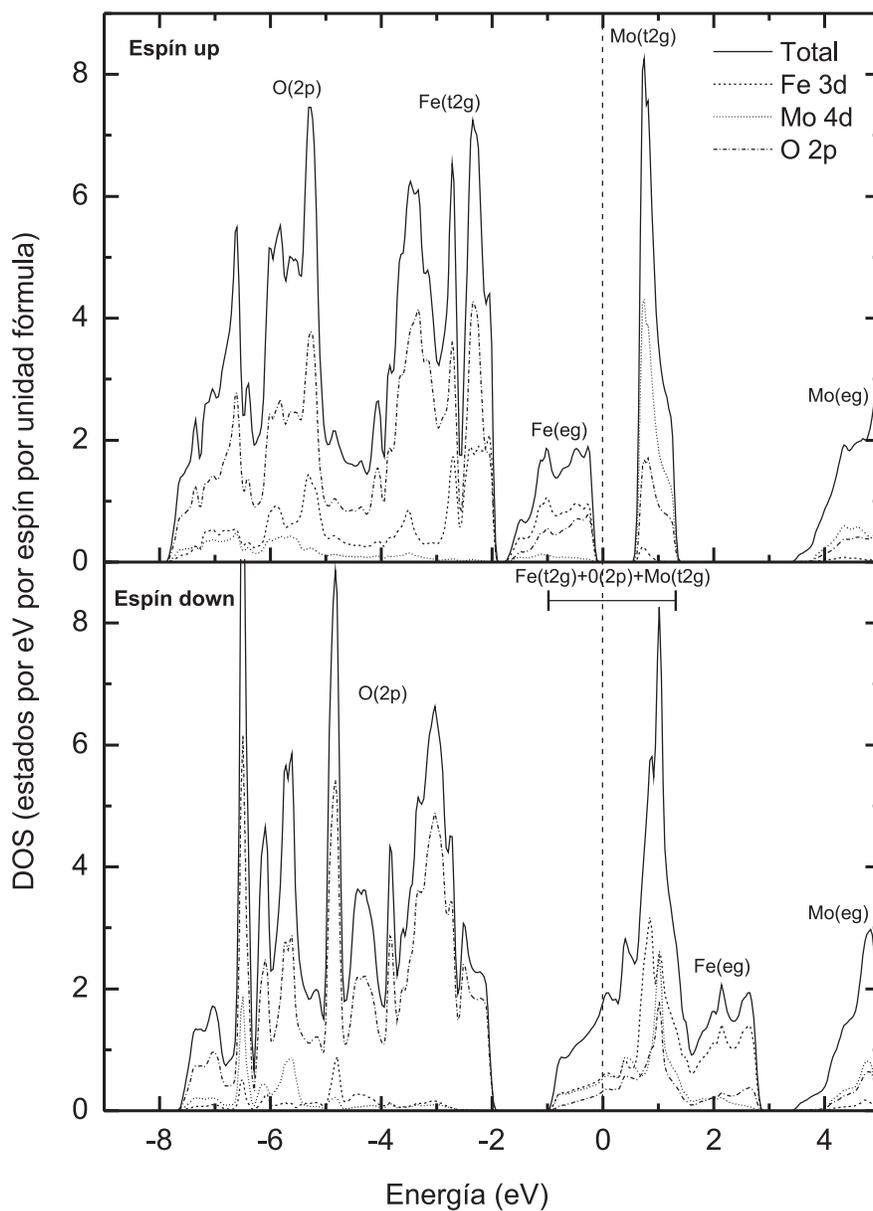


Figura 3.6: Densidad de estados (DOS) del Sr_2FeMoO_6 . Se muestran las contribuciones de los diferentes orbitales en torno al nivel de Fermi tanto para espín \uparrow como para espín \downarrow .

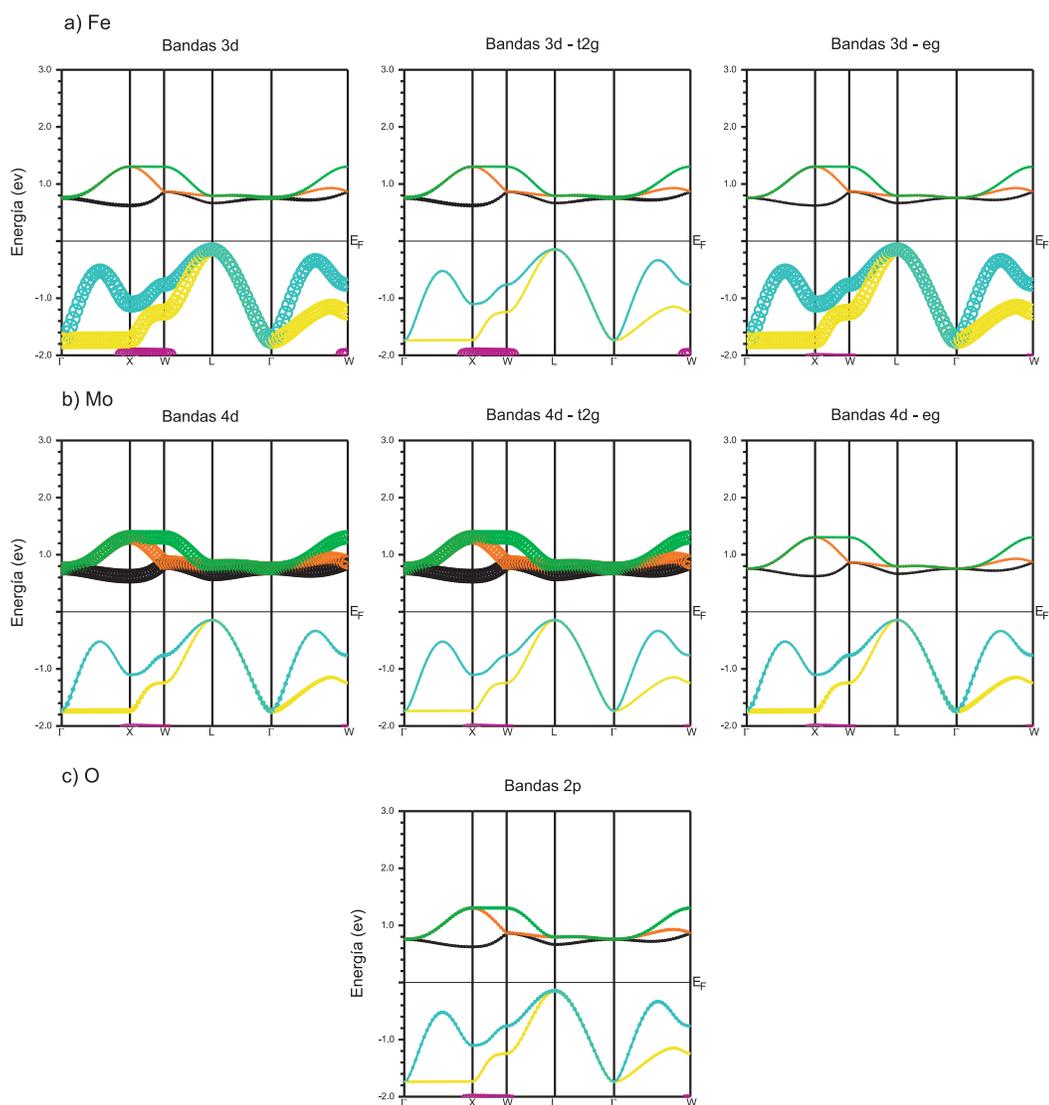


Figura 3.7: Contribución a las bandas con espín \uparrow de los orbitales d de los átomos de Fe y Mo , y de los orbitales p del O en torno al nivel de Fermi. La contribución es proporcional al tamaño de los círculos.

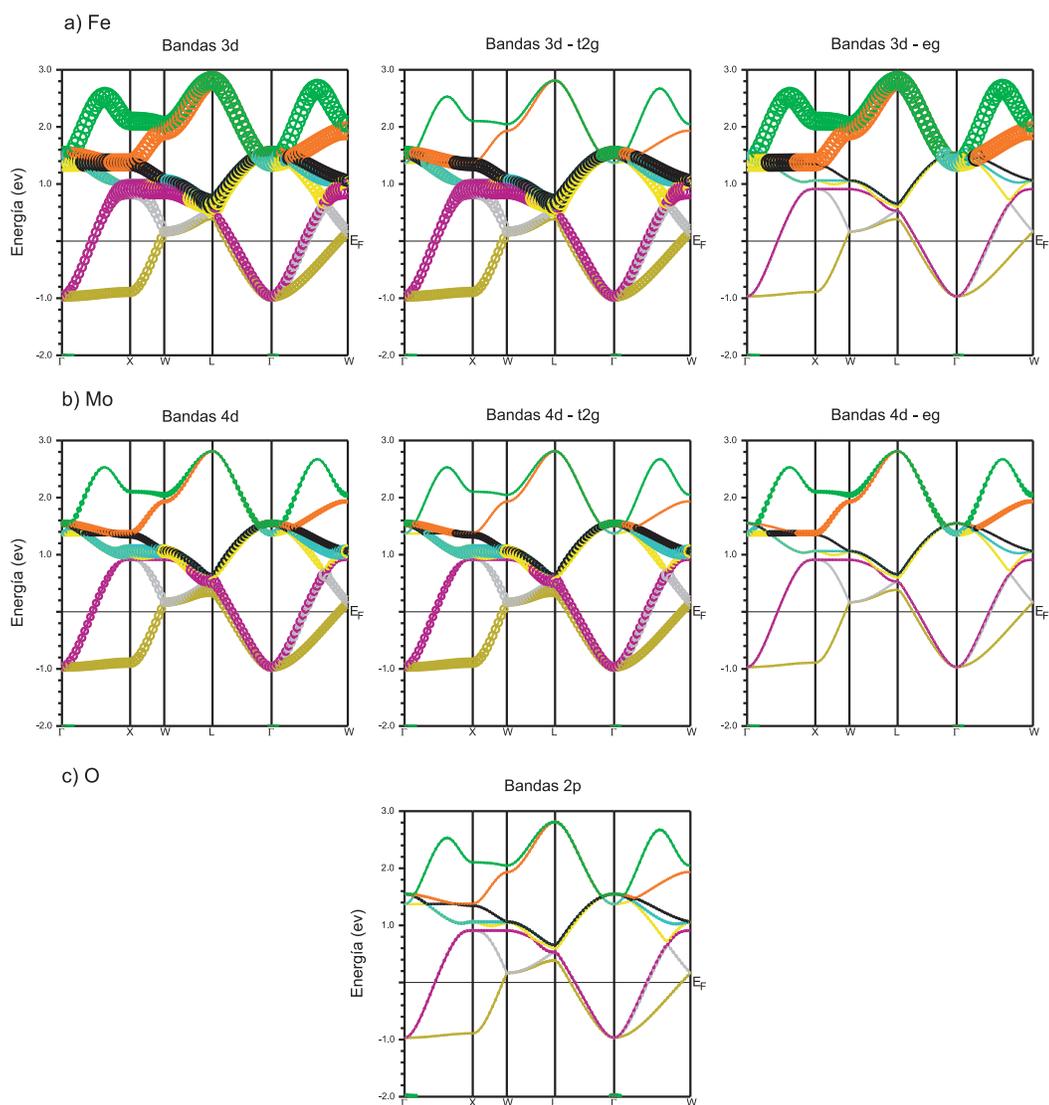


Figura 3.8: Contribución a las bandas con espín \downarrow de los orbitales d de los átomos de Fe y Mo , y de los orbitales p del O en torno al nivel de Fermi. La contribución es proporcional al tamaño de los círculos.

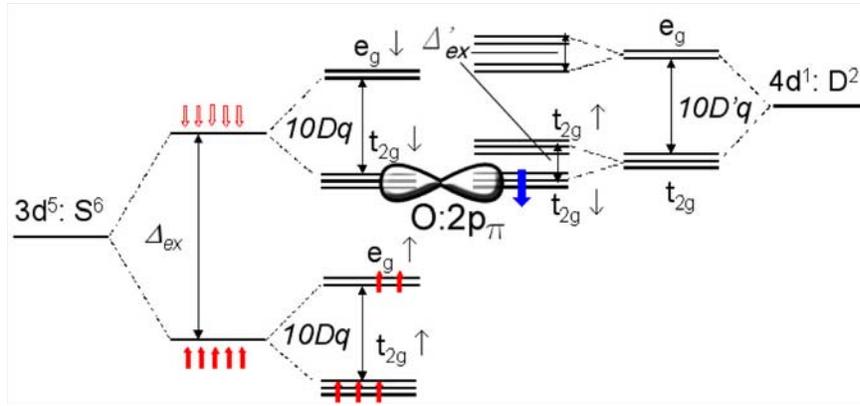


Figura 3.9: Diagrama del desdoblamiento de los niveles de energía $3d^5$ del Fe y $4d^1$ del Mo en el Sr_2FeMoO_6 [42], originado por el campo cristalino y a una fuerte interacción de Hund en los átomos.

estados e_g se encuentran vacíos. De esto se sigue que la conductividad en este canal de espín se debe a portadores híbridos t_{2g} del Fe y del Mo con una contribución de estados $2p$ del O . Por otra parte, los estados con espín $\uparrow t_{2g}$ y e_g del Fe y del Mo se encuentran en bandas diferentes, los correspondientes al Fe ocupados y los del Mo desocupados. Dado que el Fe^{3+} tiene capa d semillena (todos los estados \uparrow ocupados) estos electrones se estabiliza generando una brecha al nivel de Fermi. Esto implica la existencia de una brecha de intercambio intra-atómico Δ_{EX} entre los estados con espín \uparrow y \downarrow [42]. En este caso $\Delta_{EX} > \Delta_{CF}$, como se muestra en la Fig. 3.9. Por el contrario, en el caso del Mo la brecha de intercambio Δ'_{EX} es muy pequeña y la correspondiente al campo cristalino $\Delta'_{CF} = D'q$ es mayor. Además, en los elementos del grupo del hierro, el efecto del campo cristalino es mayor que el acoplamiento espín-órbita LS .

A partir del cálculo de la estructura de bandas para estados con espín \uparrow , que se muestra en la Fig. 3.7, obtenemos que por debajo del nivel de Fermi ($-2,0$ a $-0,2$ eV) la principal contribución proviene de los orbitales $Fe - 3d(e_g)$, seguida en menor proporción por los orbitales $O - 2p$. Por arriba del nivel de Fermi ($0,5$ a $1,5$ eV) intervienen en mayor proporción los orbitales $Mo - 4d(t_{2g})$, mientras que la contribución los orbitales $O - 2p$ es menor. En la Fig. 3.8 se muestra el cálculo correspondiente para los estados con espín \downarrow , se concluye que la significativa densidad

de estados en torno al nivel de Fermi se compone principalmente de orbitales $Fe - 3d(t_{2g})$, $O - 2p$ y $Mo - 4d(t_{2g})$. Por arriba del nivel de Fermi encontramos una banda compuesta mayoritariamente de orbitales $Fe - 3d(e_g)$. En aquellas bandas en las que hay contribución importante de más de un tipo de orbital existe hibridación de los orbitales. Estos resultados concuerdan con aquellos reportados previamente [12, 41].

En cuanto a la estructura magnética se obtiene que el estado base del sistema tiene un momento magnético por celda unitaria de $4 \mu_B$, el cual se distribuye mayoritariamente en los sitios Fe con un momento de $3.646 \mu_B$, seguido de los sitios O con $0.552 \mu_B$. Los sitios Mo y Sr presentan un momento magnético negativo de -0.248 y -0.004 respectivamente. También hay un momento magnético intersticial de $0.052 \mu_B$. Esto nos indica un comportamiento *ferrimagnético* del material entre los sitios Fe y Mo con un momento total por celda unitaria de $4 \mu_B$.

3.3. El modelo electrónico

Para explicar las propiedades físicas de este material debemos incorporar la estructura electrónica en el modelo magnético. Podríamos suponer una interacción de súper intercambio antiferromagnética entre iones Fe^{3+} y Mo^{5+} vecinos, que daría como resultado un arreglo ferrimagnético con un momento magnético por celda unitaria de $5 \mu_B - 1 \mu_B = 4 \mu_B$. Sin embargo, este modelo sería incompatible con algunas de las principales propiedades físicas del *SFMO*. Por un lado, no explicaría el comportamiento metálico altamente polarizado por debajo de T_C y el valor no entero de la valencia del ión Fe reportado por espectroscopia Mössbauer [45]. Además, la alta temperatura a la cual presenta orden magnético es incompatible con un acoplamiento magnético basado en súper intercambio y su visión de electrones d localizados. Finalmente, mediciones de susceptibilidad magnética en el régimen paramagnético (por arriba de T_C) dan como resultado una constante de intercambio Curie-Weiss positiva [46], sugiriendo una interacción magnética de naturaleza ferromagnética.

El ingrediente fundamental para explicar el comportamiento del *SFMO* en una amplitud de salto entre estados Fe y Mo mediada por estados O , con el mismo

espín y misma simetría orbital. Esto que permite la existencia de estados híbridos con espín \downarrow $Fe(t_{2g}) - O(2p) - Mo(t_{2g})$, con la consecuente disminución de la energía de los estados $Mo(t_{2g})$ con espín \downarrow , mientras que los estados con espín \uparrow son empujados hacia arriba, Fig. (??). La transferencia de carga produce estados con valencia no entera, $Fe^{(3-\delta)}$ y $Mo^{(5+\delta)}$, donde $0 < \delta < 1$. Además, debido a que los únicos estados $Fe(t_{2g})$ disponibles son los correspondientes a un espín \downarrow , el salto del electrón con espín \downarrow $Mo(t_{2g})$ sólo puede ocurrir si los espines Fe localizados se alinean ferromagnéticamente. De esta manera, el salto electrónico induce un arreglo ferromagnético de los átomos Fe más próximos, con un mecanismo tipo doble intercambio que involucra transferencia de carga $Fe^{3+} - O - Mo - O - Fe^{2+}$.

Siguiendo estas ideas, proponemos el siguiente modelo para el estudio del *SFMO*. A pesar de que todas las bandas del presentan una mezcla importante con los estados p del O , los estados relevantes cercanos a la energía de Fermi se derivan de los orbitales d del Fe y el Mo . Esto nos permite utilizar un hamiltoniano simple, de amarre fuerte, en el que únicamente consideremos los sitios de Fe y Mo . La configuración nominal de estos últimos son $3d^5$ para el Fe y $4d^1$ para el Mo ; aunque estos estados se encuentran hibridizados con el oxígeno que los separa, este puede ser eliminado para producir probabilidades de salto efectivas entre $Mo - Mo$, $Mo - Fe$ y $Fe - Fe$, además de energías de sitio en aquellos en que se encuentran el Fe y el Mo . Debido al fuerte acoplamiento de Hund, en los sitios donde hay átomos de Fe se tendrán espines paralelos que ocuparán los orbitales t_{2g} y e_g , produciendo la mayor configuración de espín $S = 5/2$, para la configuración $3d^5$. Para reducir la complejidad matemática podemos representar al espín localizado como un espín $1/2$, tal que puede ser paralelo o antiparalelo a las direcciones de cuantización. Esto restringirá la aproximación que se hace a dos estructuras magnéticas simples: ferromagnética, antiferromagnética. Adicionalmente a los espines localizados de los átomos de Fe habrá electrones itinerantes, aportados por los átomos de Mo , que podrán moverse entre los iones de Fe y Mo en los orbitales t_{2g} separados por la interacción de intercambio. Esto producirá una configuración $3d^6$ (Fe^{2+}) en los sitios donde se ha ubicado a los átomos de Fe . Los orbitales e_g , separados por el campo cristalino, no estarán ocupados y no se incluirán.

El hamiltoniano de amarre fuerte, a primeros vecinos, para los orbitales t_{2g}

correspondientes a los electrones itinerantes es el siguiente,

$$H = \epsilon_{Fe} \sum_{i\{Fe\},\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \epsilon_{Mo} \sum_{i\{Mo\},\sigma} b_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} - \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} t_{\mu_i\sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + h.c. \right), \quad (3.1)$$

donde $a_{i,\sigma}^\dagger$, $a_{i,\sigma}$ ($b_{i,\sigma}^\dagger$, $b_{i,\sigma}$) crean y aniquilan, respectivamente, un electrón itinerante con espín σ en el sitio i ocupado por un ión Fe (Mo). ϵ_{Fe} y ϵ_{Mo} son las energías diagonales en los sitios Fe y Mo respectivamente, mientras que $t_{\mu_i\sigma}$ es la amplitud de salto de un electrón itinerante con espín σ entre un sitio Mo y un sitio Fe con espín localizado μ_i (+ para un espín hacia arriba y $-$ para un espín hacia abajo),

$$t_{\mu_i\sigma} = \begin{cases} t & \text{si } \mu_i \text{ y } \sigma \text{ son antiparalelos} \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases}.$$

La energía de transferencia entre un sitio Fe y un sitio Mo está dada por

$$\begin{aligned} \Delta &= E \left(Fe \ d^5, S = \frac{5}{2}; Mo \ d^1 \right) - E \left(Fe \ d^6, S = 2; Mo \ d^0 \right) \\ &= \epsilon_{Mo} - \epsilon_{Fe}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para encontrar la densidad de estados usaremos la técnica de la función de Green y su expansión en perturbaciones Renormalizadas (RPE) descritas en el capítulo 1.

3.4. Funciones de Green para la doble perovskita Sr_2FeMoO_6

Consideremos una red compuesta por dos sitios diferentes que se alternan. En el primer sitio se ubicarán los átomos de Fe del compuesto Sr_2FeMoO_6 , con un espín fijo, mientras que en el segundo sitio se encontrarán los átomos de Mo que aportarán los electrones itinerantes. Considerando que cada átomo tiene $z = 4$ vecinos, esto debido a que los orbitales t_{2g} se conectan sólo en un plano, y que la energía de los sitios de Fe y Mo son ϵ_{Fe} y ϵ_{Mo} respectivamente, tendremos que las expresiones para las funciones de Green son, de acuerdo a la Ec. (1.32):

$$G^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - zt^2g^{Fe}}, \quad (3.3)$$

$$G^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - zt^2g^{Mo}}, \quad (3.4)$$

donde

$$g^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - (z-1)t^2g^{Mo}}, \quad (3.5)$$

$$g^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - (z-1)t^2g^{Fe}} \quad (3.6)$$

y ω es la energía total. Para el Sr no escribiremos una función de Green, pues la densidad de estados (DOS) correspondiente se encuentra muy abajo del nivel de Fermi; de manera similar, omitiremos la participación del O (Fig. 3.6). Cuando consideramos los espines, hay que agregar un peso probabilístico $\nu_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm m)$, $m \in [-1, 1]$, que se asocia con la posibilidad de que el espín fijo en el sitio de Fe^{3+} se encuentre con orientación $+$ o $-$, donde $+$ representa un espín hacia arriba y $-$ representa un espín hacia abajo. Dada la configuración electrónica del ión Fe^{3+} , si presenta una orientación de espín $+$ ($-$), un electrón itinerante en este sitio deberá tener un espín \downarrow (\uparrow). Esto modificará las Ecs. (3.3) y (3.6) de la siguiente forma:

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - zt^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+}, \quad (3.7)$$

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - (z-1)t^2g_{\downarrow+}^{Fe}\nu_+}, \quad (3.8)$$

es decir, estas expresiones son las funciones de Green en los sitios de Mo para un electrón itinerante con espín hacia abajo (\downarrow), que proviene de un sitio de Fe con espín $+$ [47]. Las orientaciones de los espines, fijos e itinerantes respectivamente, se indican con signos y flechas para diferenciarlos claramente. El peso probabilístico ν_{\pm} es el reflejo del estado magnético del material y, en las Ecs. (3.7) y (3.8), queda implícita la imposibilidad de que un electrón itinerante se propague a un sitio donde se encuentre un electrón fijo con la misma orientación de espín. Reemplazando la Ec. (3.5) en la Ec. (3.8) obtenemos

$$g_{\downarrow}^{Mo} \left(\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{(z-1)t^2\nu_+}{\omega - \epsilon_{Fe} - (z-1)t^2g_{\downarrow}^{Mo}} \right) = 1 \quad (3.9)$$

o bien

$$\begin{aligned} & (\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)t^2[g_{\downarrow}^{Mo}]^2 + (\omega - \epsilon_{Fe}) \\ & - \{(\omega - \epsilon_{Mo})(\omega - \epsilon_{Fe}) + (z-1)t^2(1 - \nu_+)\} g_{\downarrow}^{Mo} = 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

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

$$g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})}{2(z-1)t^2} + \frac{1 - \nu_+}{2(\omega - \epsilon_{Mo})} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \epsilon_{Fe})^2}{4(z-1)^2t^4} - \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)t^2} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Mo})^2}}. \quad (3.11)$$

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

$$g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{(\omega - \epsilon_{Mo})}{2(z-1)t^2\nu_+} - \frac{1 - \nu_+}{2(\omega - \epsilon_{Fe})\nu_+} \pm \sqrt{\frac{(\omega - \epsilon_{Mo})^2}{4(z-1)^2t^4(\nu_+)^2} - \frac{(\omega - \epsilon_{Mo})(1 + \nu_+)}{2(\omega - \epsilon_{Fe})(z-1)t^2\nu_+^2} + \frac{(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Fe})^2(\nu_+)^2}}. \quad (3.12)$$

Las ecuaciones 3.11 y 3.12 nos permiten calcular las funciones de Green G_{\downarrow}^{Mo} y $G_{\downarrow+}^{Fe}$, necesarias para determinar la densidad de estados:

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left\{ (\omega - \epsilon_{Mo}) \left(1 - \frac{z}{2(z-1)}\right) + \frac{(1 - \nu_+)zt^2}{2(\omega - \epsilon_{Fe})} \mp \sqrt{\frac{z^2(\omega - \epsilon_{Mo})^2}{4(z-1)^2} - \frac{z^2(\omega - \epsilon_{Mo})(1 + \nu_+)t^2}{2(\omega - \epsilon_{Fe})(z-1)} + \frac{z^2t^4(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Fe})^2}} \right\}^{-1}, \quad (3.13)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \left\{ (\omega - \epsilon_{Fe}) \left(1 - \frac{z}{2(z-1)}\right) - \frac{(1 - \nu_+)zt^2}{2(\omega - \epsilon_{Mo})} \mp \sqrt{\frac{z^2(\omega - \epsilon_{Fe})^2}{4(z-1)^2} - \frac{z^2(\omega - \epsilon_{Fe})(1 + \nu_+)t^2}{2(\omega - \epsilon_{Mo})(z-1)} + \frac{z^2t^4(1 - \nu_+)^2}{4(\omega - \epsilon_{Mo})^2}} \right\}^{-1}. \quad (3.14)$$

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

límite se tiene que $G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe}$, $G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe}$, $G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo}$ y $G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo}$. Siendo w el ancho de la banda, tendremos que $zt^2 = (z-1)t^2 = \frac{w^2}{4}$, así que

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = g_{\uparrow-}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\uparrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\uparrow}^{Mo}} \quad (3.15)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = g_{\downarrow+}^{Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}g_{\downarrow}^{Mo}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4}G_{\downarrow}^{Mo}} \quad (3.16)$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = g_{\uparrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_-g_{\uparrow}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_-G_{\uparrow}^{Fe}} \quad (3.17)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = g_{\downarrow}^{Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+g_{\downarrow}^{Fe}} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4}\nu_+G_{\downarrow}^{Fe}}. \quad (3.18)$$

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

$$G_{\uparrow-}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega\frac{w^2}{4}\nu_-} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_- - 1) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(1 - \nu_-)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_-) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (3.19)$$

$$G_{\downarrow+}^{Fe} = \left(\frac{1}{2\omega\frac{w^2}{4}\nu_+} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(\nu_+ - 1) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(1 - \nu_+)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_+) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (3.20)$$

$$G_{\uparrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_-) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(\nu_- - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_-) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right], \quad (3.21)$$

$$G_{\downarrow}^{Mo} = \left(\frac{1}{2(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}} \right) \left[\omega(\omega - \Delta) + \frac{w^2}{4}(1 - \nu_+) \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left(\frac{w^2}{4}\right)^2(\nu_+ - 1)^2 - 2\omega(\omega - \Delta)\frac{w^2}{4}(1 + \nu_+) + \omega^2(\omega - \Delta)^2} \right]. \quad (3.22)$$

3.4.1. Funciones de Green con desorden

La red perfectamente ordenada de Sr_2FeMoO_6 presenta una estructura de doble perovskita en la que se alternan los sitios de Fe y de Mo en las tres direcciones, es decir, consiste en dos subredes con estructura perovskita interpenetradas, una subred α que contiene los iones Fe y una subred β con iones Mo . Consideremos ahora la posibilidad de que un sitio Fe esté ocupado por un ión Mo y viceversa, es decir, que existan iones Fe y Mo que intercambien sus posiciones cristalográficas. Definimos el parámetro a ($1/2 < a < 1$) como la probabilidad n de encontrar a un ión Fe ó a un ión Mo en su posición correcta, $n_{Fe}^\alpha = n_{Mo}^\beta = a$, mientras que la probabilidad de que un ión ocupe un sitio de la subred que no le corresponde, el cual llamaremos antisitio (AS), será $n_{Fe}^\beta = n_{Mo}^\alpha = 1 - a$. En un estado desordenado se presentan enlaces $Fe(AS) - O - Fe$ y $Mo(AS) - O - Mo$. Un enlace entre un sitio Fe^α y un antisitio Fe^β se acopla antiferromagnéticamente [37], así que consideraremos que todos los sitios Fe^α tendrán un espín hacia arriba (+) mientras que los antisitios Fe^β un espín hacia abajo (-), lo cual implica directamente que

$$G_{\uparrow-}^{\alpha Fe} = G_{\downarrow-}^{\alpha Fe} = G_{\uparrow+}^{\beta Fe} = G_{\downarrow+}^{\beta Fe} = 0. \quad (3.23)$$

Tenemos también la siguiente relación

$$G_{\uparrow+}^{\alpha Fe} = G_{\downarrow-}^{\beta Fe} = 0, \quad (3.24)$$

para las funciones de Green de un ión Fe en una subred α y una subred β respectivamente, puesto que no puede suceder que un electrón itinerante se desplace a un sitio donde un espín fijo tiene la misma orientación que la suya. Sean ϵ_{Fe} y ϵ_{Mo} las energías de un sitio Fe y un sitio Mo , respectivamente, mientras que ϵ'_{Fe} la energía de un antisitio Fe y ϵ'_{Mo} la energía de un antisitio Mo . Las funciones de Green que son diferentes de cero para un electrón itinerante con espín \downarrow son las siguientes:

$$\begin{aligned} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4} a g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} (1-a) g_{\downarrow-}^{\beta Fe}}, \\ G_{\downarrow}^{\beta Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} a g_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} (1-a) g_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \\ G_{\downarrow}^{\alpha Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} a g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} (1-a) g_{\downarrow-}^{\beta Fe}}, \end{aligned}$$

mientras que las ecuaciones correspondientes para un electrón itinerante con espín \uparrow son:

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

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

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} a g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} (1-a) g_{\uparrow}^{\alpha Mo}}.$$

En los dos conjuntos de ecuaciones hemos considerado que el electrón itinerante puede provenir o llegar tanto a un sitio como a un antisitio. También en estas ecuaciones w es el ancho de la banda correspondiente a la amplitud de salto $Fe^\alpha - Mo^\beta$, mientras que w' lo es para el caso $Mo^\alpha - Mo^\beta$ y $Fe^\alpha - Fe^\beta$. En el límite $Z \rightarrow \infty$, $g_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}$, $g_{\downarrow-}^{\beta Fe} = G_{\downarrow-}^{\beta Fe} = 0$, $g_{\downarrow}^{\alpha Mo} = G_{\downarrow}^{\alpha Mo}$, $g_{\downarrow}^{\beta Mo} = G_{\downarrow}^{\beta Mo}$, $g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} = G_{\uparrow+}^{\alpha Fe} = 0$, $g_{\uparrow-}^{\beta Fe} = G_{\uparrow-}^{\beta Fe}$, $g_{\uparrow}^{\alpha Mo} = G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$ y $g_{\uparrow}^{\beta Mo} = G_{\uparrow}^{\beta Mo}$, por lo que finalmente obtenemos las siguientes ecuaciones para un electrón itinerante con espín \downarrow ,

$$G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4} a G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (3.25)$$

$$G_{\downarrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} a G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} (1-a) G_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \quad (3.26)$$

$$G_{\downarrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} a G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \quad (3.27)$$

y para un espín \uparrow ,

$$G_{\uparrow-}^{\beta Fe} = \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Fe} - \frac{w^2}{4} (1-a) G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \quad (3.28)$$

$$G_{\uparrow}^{\alpha Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} a G_{\uparrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} (1-a) G_{\uparrow-}^{\beta Fe}}, \quad (3.29)$$

$$G_{\uparrow}^{\beta Mo} = \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} (1-a) G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}. \quad (3.30)$$

Estos son dos sistemas de tres ecuaciones, tres para cada orientación del espín del electrón itinerante. Resolver cada sistema de ecuaciones es equivalente a resolver

una ecuación cúbica, en este caso para las variables $G_{\downarrow}^{\beta Mo}$ y $G_{\uparrow}^{\alpha Mo}$,

$$\begin{aligned} & \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^3 + \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^2 \left[\frac{1-a}{a(\omega - \epsilon_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} \right] \\ & + G_{\downarrow}^{\beta Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} - \frac{(1-2a)(\omega - \epsilon_{Fe})}{a^2\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} \right] - \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} = 0, \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} & \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^3 + \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^2 \left[\frac{a}{(1-a)(\omega - \epsilon'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} \right] \\ & + G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} + \frac{(1-2a)(\omega - \epsilon'_{Fe})}{(1-a)^2\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} \right] - \frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} = 0. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Al resolver la Ec. (3.31) encontramos la solución de las Ecs. (3.25) y (3.27), mientras la Ec. (3.32) resuelve también las Ecs. (3.28) y (3.30).

3.5. Funciones de Green para la doble perovskita

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

Luego de haber obtenido las ecuaciones para las funciones de Green de la doble perovskita Sr_2FeMoO_6 con y sin desorden, vamos a aplicar las mismas ideas para obtener las ecuaciones correspondientes al sistema no estequiométrico correspondiente, $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, y a partir de sus soluciones estudiar el comportamiento de la densidad de estados en función del desorden, mediante el parámetro a , y del valor de x . Dependiendo del signo de x tendremos dos situaciones diferentes, si $-1 \leq x \leq 0$ en el sistema habrá exceso de Mo , mientras que si $0 \leq x \leq 0.25$ tendremos exceso de Fe . En cualquier caso, las funciones de Green en un sitio dependen del ambiente que lo rodea.

Sea n_M^γ la probabilidad de encontrar en la subred γ ($\gamma = \alpha$ ó β) un ión M ($M = Fe$ ó Mo). En estas condiciones las ecuaciones para las funciones de Green

de un electrón itinerante con espín \downarrow serán las siguientes,

$$\begin{aligned} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\downarrow-}^{\beta Fe}}, \\ G_{\downarrow}^{\beta Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \\ G_{\downarrow}^{\alpha Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\downarrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\downarrow-}^{\beta Fe}}, \end{aligned}$$

mientras que si el espín itinerante es \uparrow ,

$$\begin{aligned} G_{\uparrow-}^{\beta Fe} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \\ G_{\uparrow}^{\alpha Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} g_{\uparrow}^{\beta Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} g_{\uparrow-}^{\beta Fe}}, \\ G_{\uparrow}^{\beta Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} g_{\uparrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} g_{\uparrow}^{\alpha Mo}}. \end{aligned}$$

En el límite $Z \rightarrow \infty$, discutido en la sección anterior, estas ecuaciones se transforman en lo siguiente,

$$\begin{aligned} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \\ G_{\downarrow}^{\beta Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\alpha} G_{\downarrow+}^{\alpha Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\downarrow}^{\alpha Mo}}, \\ G_{\downarrow}^{\alpha Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\downarrow}^{\beta Mo}}, \end{aligned} \tag{3.33}$$

y

$$\begin{aligned} G_{\uparrow-}^{\beta Fe} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}, \\ G_{\uparrow}^{\alpha Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon'_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Fe}^{\beta} G_{\uparrow-}^{\beta Fe} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\beta} G_{\uparrow}^{\beta Mo}}, \\ G_{\uparrow}^{\beta Mo} &= \frac{1}{\omega - \epsilon_{Mo} - \frac{w^2}{4} n_{Mo}^{\alpha} G_{\uparrow}^{\alpha Mo}}. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Resolver el sistema de ecuaciones para el espín \downarrow es equivalente a resolver la siguiente ecuación cúbica,

$$\begin{aligned}
 & \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^3 + \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^2 \left[\frac{1 - n_{Mo}^{\beta}}{n_{Mo}^{\beta}(\omega - \epsilon_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})}{n_{Mo}^{\beta} \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} \right] \\
 & + G_{\downarrow}^{\beta Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(n_{Fe}^{\alpha} - n_{Mo}^{\beta})(\omega - \epsilon'_{Mo}) + \frac{w^2}{4}(n_{Mo}^{\alpha} - n_{Mo}^{\beta})(\omega - \epsilon_{Fe})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} \right] \\
 & - \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{(n_{Mo}^{\beta})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} = 0. \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

De la misma forma obtenemos la ecuación correspondiente para un espín \uparrow ,

$$\begin{aligned}
 & \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^3 + \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^2 \left[\frac{1 - n_{Mo}^{\alpha}}{n_{Mo}^{\alpha}(\omega - \epsilon'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})}{n_{Mo}^{\alpha} \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} \right] \\
 & + G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}(n_{Fe}^{\beta} - n_{Mo}^{\alpha})(\omega - \epsilon_{Mo}) + \frac{w^2}{4}(n_{Mo}^{\beta} - n_{Mo}^{\alpha})(\omega - \epsilon'_{Fe})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} \right] \\
 & - \frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(n_{Mo}^{\alpha})^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} = 0. \tag{3.36}
 \end{aligned}$$

Las demás funciones de Green se obtienen a partir de las soluciones de estas dos ecuaciones cúbicas. Para resolverlas necesitamos conocer explícitamente las probabilidades n_M^{γ} , las cuales dependerán del tipo de ión que es más abundante en la estructura cristalina.

3.5.1. Exceso de Fe ($0 \leq x \leq 0.25$)

En el caso de que exista exceso de Fe en la estructura cristalina, los iones adicionales se ubicaran en sitios de la subred β que corresponde a los iones Mo . Sea n_M^{γ} la probabilidad de encontrar en la subred γ ($\gamma = \alpha$ ó β) un ión M ($M = Fe$ ó Mo). En este caso tendremos las siguientes probabilidades:

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

donde evidentemente $n_{Fe}^\alpha + n_{Mo}^\alpha = 1$ y $n_{Fe}^\beta + n_{Mo}^\beta = 1$. Si además existe desorden, estas probabilidades se ven alteradas debido a la posibilidad de intercambio en las posiciones cristalográficas entre iones Fe y Mo . La probabilidad n_{Mo}^β será

$$n_{Mo}^\beta = a(1 - x), \quad (3.37)$$

mientras que n_{Fe}^β será el complemento de n_{Mo}^β ,

$$\begin{aligned} n_{Fe}^\beta &= 1 - n_{Mo}^\beta \\ &= 1 - a(1 - x). \end{aligned} \quad (3.38)$$

La probabilidad de que un ión Mo se encuentre en la subred α la obtenemos sustituyendo a por $1 - a$ en la Ec. (3.37),

$$n_{Mo}^\alpha = (1 - a)(1 - x), \quad (3.39)$$

y n_{Fe}^α será su complemento,

$$\begin{aligned} n_{Fe}^\alpha &= 1 - n_{Mo}^\alpha \\ &= 1 - (1 - a)(1 - x) \\ &= x + a(1 - x). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Sustituyendo estas probabilidades en la Ec. (3.35) obtenemos la siguiente ecuación para $G_\downarrow^{\beta Mo}$,

$$\begin{aligned} &\left[G_\downarrow^{\beta Mo} \right]^3 + \left[G_\downarrow^{\beta Mo} \right]^2 \left[\frac{1 - a(1 - x)}{a(1 - x)(\omega - \epsilon_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a(1 - x)\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} \right] \\ &+ G_\downarrow^{\beta Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a^2(1 - x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}x(\omega - \epsilon'_{Mo}) + \frac{w^2}{4}(1 - 2a)(1 - x)(\omega - \epsilon_{Fe})}{a^2(1 - x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} \right] \\ &- \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{a^2(1 - x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} = 0. \end{aligned} \quad (3.41)$$

y de la Ec. (3.36) obtenemos la ecuación para $G_\uparrow^{\alpha Mo}$,

$$\begin{aligned}
 & [G_{\uparrow}^{\alpha Mo}]^3 + [G_{\uparrow}^{\alpha Mo}]^2 \left[\frac{x + a(1-x)}{(1-a)(1-x)(\omega - \epsilon'_{Mo})} - \frac{\frac{w'^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)(1-x)\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} \right] \\
 & + G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \left[\frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)^2(1-x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}x(\omega - \epsilon_{Mo}) - \frac{w'^2}{4}(1-2a)(1-x)(\omega - \epsilon'_{Fe})}{(1-a)^2(1-x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} \right] \\
 & - \frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{(1-a)^2(1-x)^2\frac{w^2}{4}\frac{w'^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} = 0. \tag{3.42}
 \end{aligned}$$

Al resolver las Ecs. (3.41) y (3.42) obtenemos inmediatamente el resto de las funciones de Green. Para el valor $x = 0$ estas ecuaciones se reducen al caso estequiométrico con desorden dado por las Ecs. (3.35) y (3.36).

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

A diferencia del caso anterior, ahora habrá más iones Mo que iones Fe , por lo que habrá, sin considerar aún la posibilidad de desorden, iones Mo en la subred α . Las probabilidades de ocupación son las siguientes,

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

Al considerar el desorden estas probabilidades se transforman en

$$n_{Fe}^{\alpha} = a(1+x), \tag{3.43}$$

$$n_{Mo}^{\alpha} = 1 - n_{Fe}^{\alpha} = 1 - a(1+x), \tag{3.44}$$

$$n_{Fe}^{\beta} = (1-a)(1+x), \tag{3.45}$$

$$n_{Mo}^{\beta} = 1 - n_{Fe}^{\beta} = a(1+x) - x. \tag{3.46}$$

Sustituyendo estos valores en la Ec. (3.35) obtenemos la siguiente ecuación,

$$\begin{aligned} & \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^3 + \left[G_{\downarrow}^{\beta Mo} \right]^2 \left\{ \frac{1 - [a(1+x) - x]}{[a(1+x) - x](\omega - \epsilon_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})}{[a(1+x) - x] \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} \right\} \\ & + G_{\downarrow}^{\beta Mo} \left\{ \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}x(\omega - \epsilon'_{Mo}) + \frac{w^2}{4}(1-2a)(1+x)(\omega - \epsilon_{Fe})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \epsilon_{Fe})(\omega - \epsilon'_{Mo})}{[a(1+x) - x]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})} = 0, \end{aligned} \quad (3.47)$$

Finalmente, al sustituir las probabilidades en la Ec. (3.36) encontramos la ecuación cúbica

$$\begin{aligned} & \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^3 + \left[G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \right]^2 \left\{ \frac{a(1+x)}{[1 - a(1+x)](\omega - \epsilon'_{Mo})} - \frac{\frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Fe}) + \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon_{Mo})}{[1 - a(1+x)] \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} \right\} \\ & + G_{\uparrow}^{\alpha Mo} \left\{ \frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{[1 - a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}} - \frac{\frac{w^2}{4}x(\omega - \epsilon_{Mo}) - \frac{w^2}{4}(1-2a)(1+x)(\omega - \epsilon'_{Fe})}{[1 - a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} \right\} \\ & - \frac{(\omega - \epsilon'_{Fe})(\omega - \epsilon_{Mo})}{[1 - a(1+x)]^2 \frac{w^2}{4} \frac{w^2}{4}(\omega - \epsilon'_{Mo})} = 0. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Ahora debemos resolver las Ecs. (3.47) y (3.48) y entonces calcular el resto de las funciones de Green. Nuevamente si $x = 0$ regresamos al caso estequiométrico con desorden dado por las Ecs. (3.35) y (3.36).

3.5.3. Solución de las ecuaciones

Las Ecs. (3.41) y (3.42) para el caso en que tenemos exceso de Fe y las Ecs (3.47) y (3.48) correspondientes al caso con exceso de Mo , son de la forma:

$$y^3 + by^2 + cy + d = 0, \quad (3.49)$$

donde y es la variable independiente y b , c y d son constantes. Al hacer el cambio de variable $y = x - b/3$ obtenemos

$$x^3 + px + q = 0, \quad (3.50)$$

donde

$$p = c - \frac{1}{3}b^2$$

y

$$q = \frac{2}{27}b^3 - \frac{1}{3}bc + d.$$

Sea $d = q^2/4 + p^3/27$, si $d > 0$ la Ec. (3.50) tendrá una solución real x_1 y dos complejas, x_2 y x_3 , una la conjugada de la otra [48],

$$\begin{aligned} x_1 &= u + v, \\ x_2 &= -\frac{1}{2}(u + v) + i\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v), \\ x_3 &= -\frac{1}{2}(u + v) - i\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v), \end{aligned} \tag{3.51}$$

donde

$$u = \left(-\frac{1}{2}q + \sqrt{d}\right)^{1/3}$$

y

$$v = \left(-\frac{1}{2}q - \sqrt{d}\right)^{1/3}.$$

De esta manera obtenemos las raíces de la Ec. (3.49),

$$\begin{aligned} y_1 &= u + v - \frac{b}{3}, \\ y_2 &= -\frac{1}{2}(u + v) - \frac{b}{3} + i\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v), \\ y_3 &= -\frac{1}{2}(u + v) - \frac{b}{3} - i\frac{\sqrt{3}}{2}(u - v). \end{aligned} \tag{3.52}$$

A partir de estas soluciones y de las ecuaciones para el resto de las funciones de Green, podemos calcular la densidad de estados para un electrón itinerante con espín \downarrow ó \uparrow haciendo uso de la Ec. (1.22).

3.6. Resultados y discusión

Para estudiar el caracter medio metálico del $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ debemos calcular la densidad de estados total, la cual será función del parámetro de desorden a , del valor de x y de la energía de transferencia $Fe - Mo$, Δ [49, 50]. La estructura ordenada del sistema estequiométrico $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, en el que $x = 0$, consiste

en dos subredes interpenetradas, una subred α con iones Fe y una subred β con iones Mo . Para valores de $x \neq 0$ y/o con desorden $a \neq 1$ habrá sitios de la subred α ocupados por iones Mo y sitios de la subred β ocupados por iones Fe . A estos defectos son a los que llamamos antisitios. La energía de los antisitios es diferente a la de los sitios debido a que tienen ambientes diferentes [47]. Hemos llamado ϵ_M la energía de los sitios y ϵ'_M la energía de los antisitios, donde $M = Fe$ ó Mo . Un electrón en un antisitio Fe estará rodeado de iones Fe^{3+} , a diferencia de un electrón en un sitio Fe en el que estará rodeado de iones Mo^{6+} , experimentando un potencial menos atractivo. Lo anterior se encuentra fundamentado en cálculos *ab initio* en los que se hace una estimación de las energías diagonales [51], encontrándose que la energía de un antisitio Fe es mayor en aproximadamente $1eV$ que la energía de un sitio Fe , situación diferente a la de los sitios-antisitios Mo , en la que esta diferencia de energía es mucho menor, por lo que en los cálculos de la DOS que hemos llevado a cabo se ha considerado que $\epsilon_{Mo} = \epsilon'_{Mo}$. Considerando una contribución tipo Madelung de las cargas vecinas más proximas tendremos las siguientes energías diagonales cuando exista exceso de Fe en la estructura ($0 \leq x \leq 0.25$),

$$\epsilon'_{Fe} = \epsilon_{Fe} + \delta(1-x)(2a-1), \quad (3.53)$$

$$\epsilon_{Mo} = \epsilon_{Fe} + \Delta - \delta[1-a(1-x)], \quad (3.54)$$

mientras que si existe exceso de Mo ($-1 \leq x \leq 0$) tendremos

$$\epsilon'_{Fe} = \epsilon_{Fe} + \delta(1+x)(2a-1), \quad (3.55)$$

$$\epsilon_{Mo} = \epsilon_{Fe} + \Delta - \delta(1-a)(1+x), \quad (3.56)$$

en ambos casos Δ es la energía de transferencia para el caso ordenado y $\delta = w = 4$, dado que $w = 1eV$ parece ser una buena estimación de acuerdo con cálculos de la estructura de bandas. También consideramos amplitudes de salto a primeros vecinos entre las dos subredes, siendo w el ancho de la banda correspondiente a la amplitud de salto $Fe^\alpha - Mo^\beta$, mientras que w' lo es para el caso $Mo^\alpha - Mo^\beta$ y $Fe^\alpha - Fe^\beta$. Se tiene que $w' = qw > w$, debido a la extensión de los estados $5d$ del Mo . De acuerdo con los cálculos *ab initio* $q = 2$ puede ser una buena aproximación. También tomaremos el valor $\Delta = 0$ y finalmente $\epsilon_{Fe} = 0$ será nuestra energía de referencia.

El cálculo de la densidad de estados total se lleva a cabo considerando las contribuciones de todas las funciones de Green correspondientes a cada caso. Las DOS parciales en cada sitio para un electrón itinerante con espín \downarrow son

$$\begin{aligned}\rho_{\downarrow+}^{\alpha Fe} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\downarrow+}^{\alpha Fe}), \\ \rho_{\downarrow}^{\beta Mo} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\downarrow}^{\beta Mo}), \\ \rho_{\downarrow}^{\alpha Mo} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\downarrow}^{\alpha Mo}),\end{aligned}\tag{3.57}$$

y la densidad de estados para un espín \downarrow será

$$\rho_{\downarrow} = n_{Fe}^{\alpha} \rho_{\downarrow+}^{\alpha Fe} + n_{Mo}^{\beta} \rho_{\downarrow}^{\beta Mo} + n_{Mo}^{\alpha} \rho_{\downarrow}^{\alpha Mo},\tag{3.58}$$

Análogamente, para un electrón con espín itinerante \uparrow las DOS parciales son

$$\begin{aligned}\rho_{\uparrow-}^{\beta Fe} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\uparrow-}^{\beta Fe}), \\ \rho_{\uparrow}^{\alpha Mo} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\uparrow}^{\alpha Mo}), \\ \rho_{\uparrow}^{\beta Mo} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} (G_{\uparrow}^{\beta Mo}),\end{aligned}\tag{3.59}$$

y su densidad de estados será

$$\rho_{\uparrow} = n_{Fe}^{\beta} \rho_{\uparrow-}^{\beta Fe} + n_{Mo}^{\alpha} \rho_{\uparrow}^{\alpha Mo} + n_{Mo}^{\beta} \rho_{\uparrow}^{\beta Mo}.\tag{3.60}$$

En ambos casos las probabilidades n_M^{γ} están dadas por las Ecs. (3.37-3.40) para el caso con exceso de Fe y por las Ecs. (3.43-3.46) cuando hay exceso de Mo . A partir de la DOS total $\rho = \rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}$ podemos calcular el número total de electrones itinerantes integrando sobre la energía ω ,

$$n = 3 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho(\omega) d\omega,\tag{3.61}$$

donde el factor 3 proviene de la degeneración de los orbitales t_{2g} . De la ecuación anterior podemos calcular la energía de Fermi ϵ_F tomando $n = 1$.

En la Fig. 3.10 se muestran los resultados del cálculo para el caso estequiométrico, $x = 0$, para diferentes valores del parámetro de desorden a . Si $a = 1$ tenemos

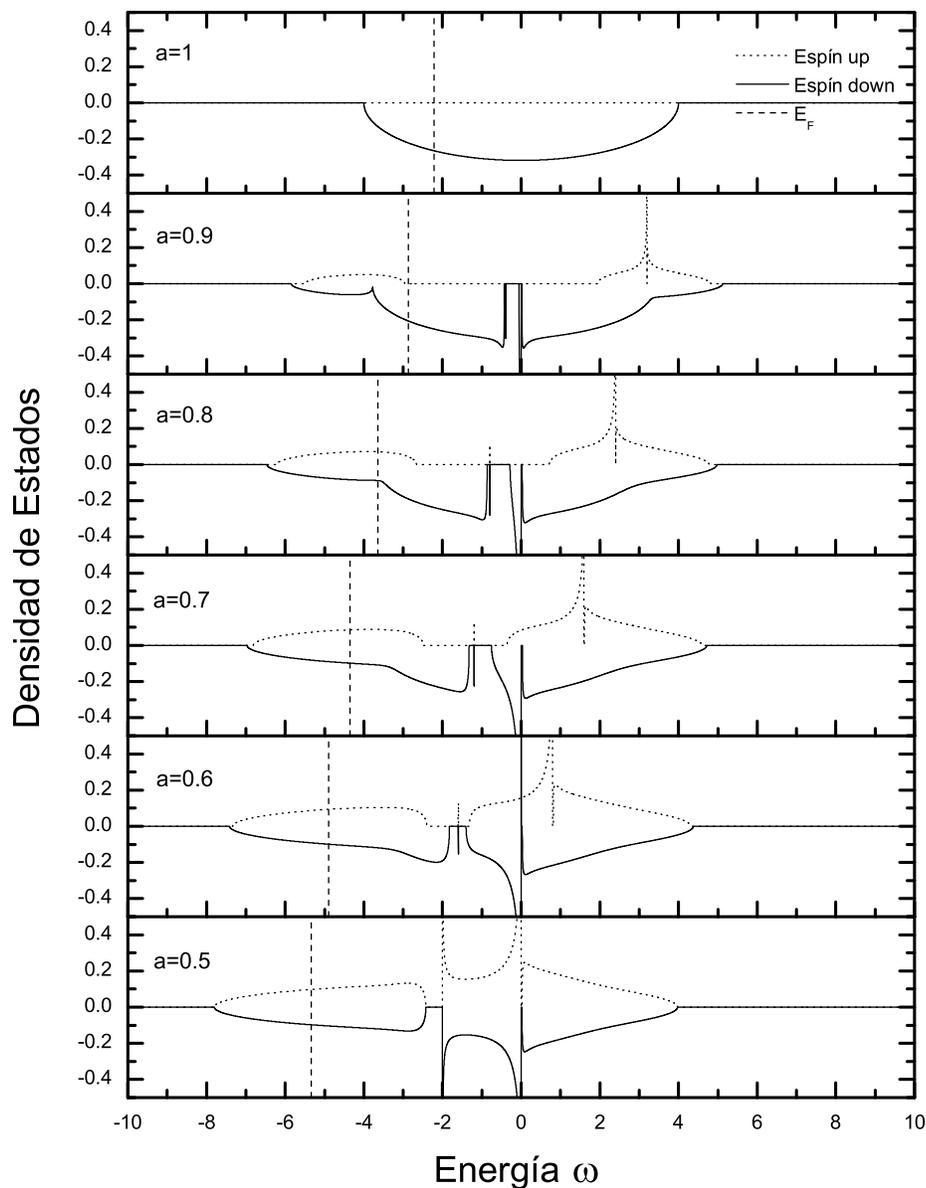


Figura 3.10: Evolución de la densidad de estados del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, tanto para un espín \uparrow como para un espín \downarrow , para el caso estequiométrico $x = 0$ en función del parámetro de desorden a . También se muestra la energía de Fermi para cada uno de los casos.

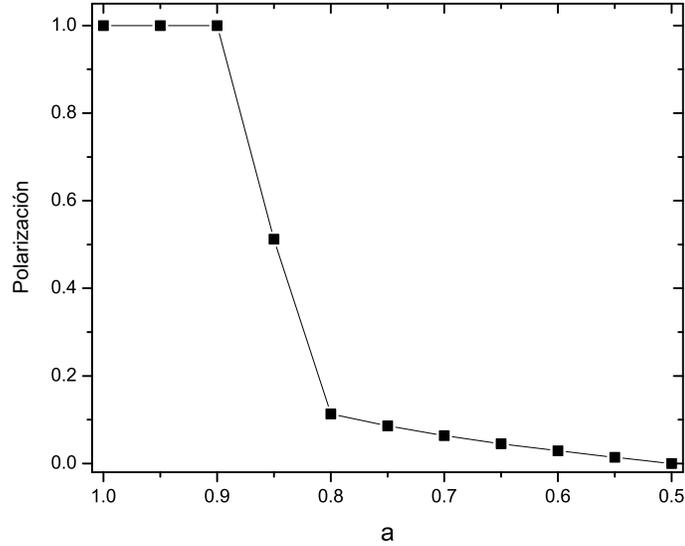


Figura 3.11: Polarización de espín P del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ en función del parámetro de desorden a para el caso estequiométrico $x = 0$.

el caso perfectamente ordenado, en el que todos los iones metálicos ocupan sitios de las subredes que les corresponden, α para el Fe y β para el Mo . Es evidente el comportamiento medio metálico del compuesto, la DOS consiste en una banda con espín \downarrow parcialmente llena y una banda con espín \uparrow vacía en la energía de Fermi. Del cálculo de la DOS usando el programa WIEN2k, Fig. 3.6, sabemos que la banda minoritaria se compone de estados híbridos t_{2g} de Fe y Mo , con una contribución menor de estados $2p$ de O . Si $0.5 \leq a < 1$, tenemos el caso desordenado en el que existen antisitios, es decir, iones Fe ocupan sitios de la subred β y correspondientemente iones Mo ocupan sitios de la subred α . No se altera el número total de iones Fe y Mo en la estructura, así que el equilibrio de cargas no se altera y su valencia se conserva. Para sistemas poco desordenados, $a = 0.9$ en la Fig. 3.10, el carácter medio metálico continúa, pero por debajo del nivel de Fermi se crea una banda de estados enlace (llena) y por arriba una banda de estados anti-enlace (vacía) $Mo - Mo(AS)$, particularmente bien definidas para los estados con espín \uparrow . Esto se debe a que

ahora existe la posibilidad de tener iones Mo en sitios octaédricos vecinos, lo que da lugar, debido a que la energía de intercambio en los estados d (Δ_{EX}) del Mo es muy pequeña, a una amplitud de salto electrónico $Mo^\beta - Mo^\alpha$ sin restricciones en el espín del electrón itinerante. Al aumentar el desorden, $0.5 \leq a \lesssim 0.9$, se reduce la ocupación de la banda de estados enlace con espín \uparrow . Como consecuencia se tiene que al nivel de Fermi ya no sólo existen estados con espín \downarrow , también hay una DOS finita con espín \uparrow , es decir, la banda de conducción se depolariza. La Fig. 3.11 muestra el comportamiento de la polarización P en función del parámetro de desorden a , en esta vemos que al aumentar el desorden, disminuye la polarización, esto como consecuencia de la banda parcialmente llena de estados enlace $Mo - Mo(AS)$ [52].

El caso no estequiométrico, en el que $a = 1$ y $x \neq 0$, presenta diferencias con el caso desordenado. Al haber exceso de Fe ó de Mo en la estructura la valencia debe cambiar para lograr el equilibrio en las cargas. Experimentalmente se encuentra que en el intervalo $-1 \leq x \leq 2.5$, la valencia del ión Fe se conserva fija siendo $3+$, sin embargo, el ión Mo comienza con una valencia $4+$ para $x = -1$ y termina con un valor de $6+$ para $x = 2.5$ [37]. También se encuentra que el estado base en todo el intervalo es metálico y ferromagnético para $x > -1$. En el caso en que exista exceso de hierro, se formarán enlaces $Fe - O - Fe(AS)$ de 180° , dando lugar a una interacción antiferromagnética de súper intercambio entre los iones Fe . En cuanto a T_C se observa un incremento casi lineal con el valor de x en el intervalo $-0.5 \leq x \leq 0.05$, y un incremento más lento para valores mayores de x . Se encuentra que esto se relaciona con un incremento en la energía cinética (y de la polarización de espín) de los electrones de conducción en el fondo ferromagnético del hierro.

Los resultados de nuestros cálculos de la DOS para el caso con exceso de Mo se muestran en la Fig. 3.12. El caso extremo $x = -1$ corresponde al compuesto $SrMoO_3$. En este, el catión tiene una valencia $4+$ que equilibra las cargas. Se observa un comportamiento metálico sin polarización de espín que es consistente con los resultados experimentales [53]. Si disminuimos la concentración de Mo agregando Fe , se observa que la banda de conducción tiende a ser más angosta, lo que está relacionado con una disminución en el número de electrones itinerantes. También obtenemos que se abre una brecha para el canal de espín \uparrow , la cual separa los estados e_g del Fe de los estados t_{2g} del Mo , esto se debe a que al aumentar la

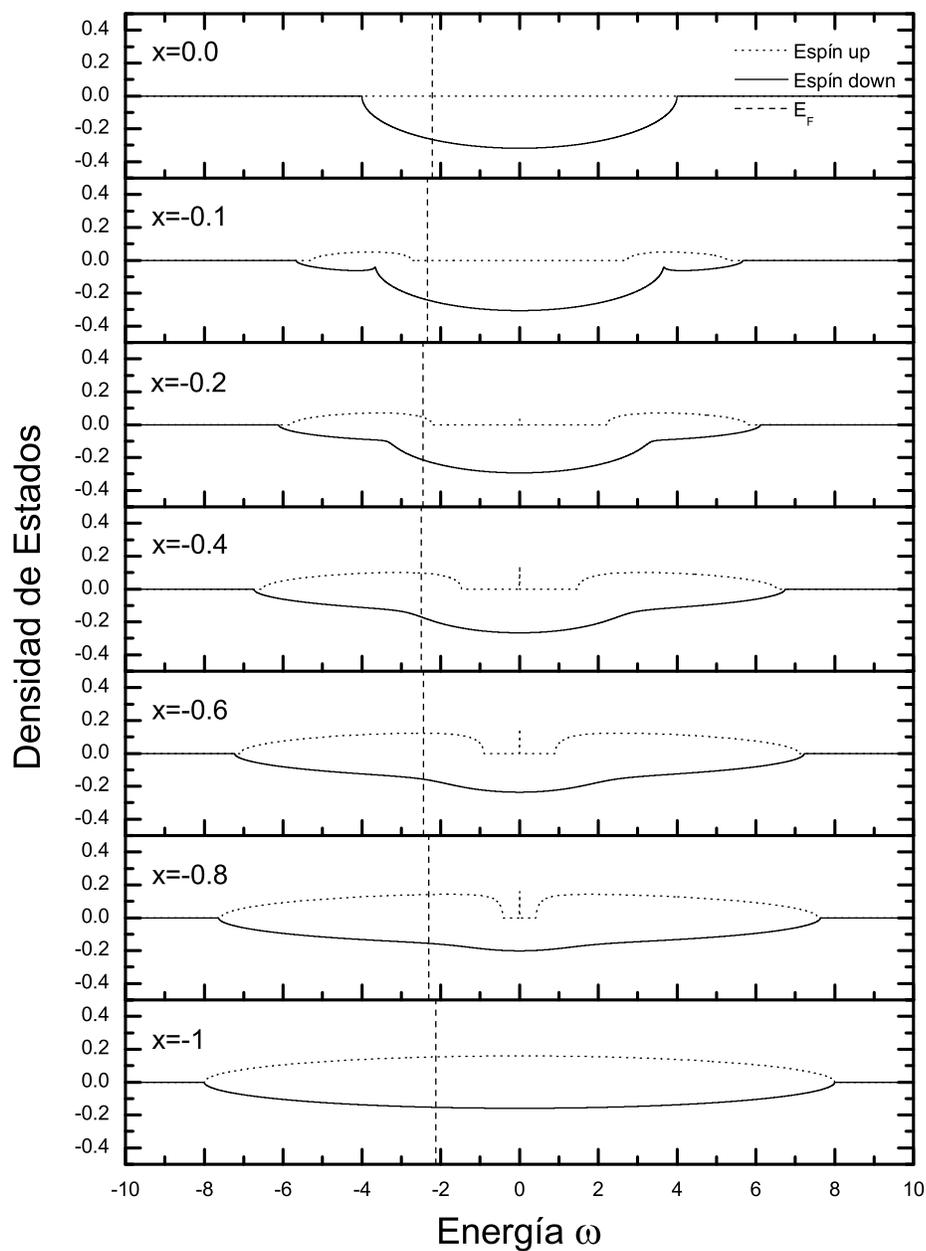


Figura 3.12: Comportamiento de la densidad de estados tanto para los espines \uparrow como para espines \downarrow en función del exceso de Mo en el sistema con $a = 1$. Pasamos de un sistema totalmente polarizado para $x = 0$ a uno cuya polarización de espín es cero en $x = -1$.

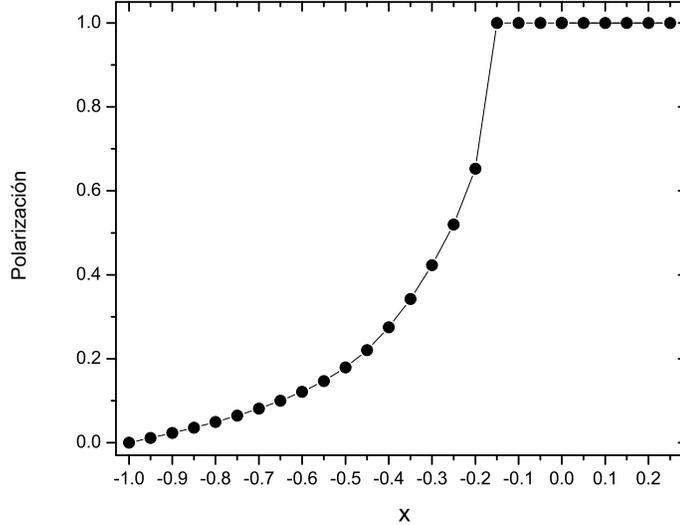


Figura 3.13: Polarización de espín P del compuesto $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ en función del parámetro de x con $a = 1$.

cantidad de hierro en la estructura la distancia entre iones $Fe - Fe$ disminuye, y al estar alineados ferromagnéticamente con espín hacia arriba, permite un incremento en la energía cinética de los electrones itinerantes con espín \downarrow , abriendo cada vez más la brecha del canal de espín \uparrow como consecuencia de que un electrón itinerante con este espín no puede pasar por un sitio Fe a menos que invierta la dirección de su espín, lo que conlleva un gasto en energía. Finalmente se obtiene un estado totalmente polarizado en $x = -1$. En la Fig. 3.13 se muestra el comportamiento de la polarización de espín al nivel de Fermi en función de la composición x .

El resultado del cálculo de la DOS en el caso en que existe exceso de Fe se muestra en la Fig. 3.14. Observamos que en todo el intervalo $0 < x \leq 0.25$ se conserva el comportamiento medio metálico del material. Esto se debe a que los iones Fe excedentes se ubican en sitios de la subred β correspondiente al Mo , dando lugar a enlaces $Fe - O - Fe(AS)$ con interacción de súper intercambio antiferromagnética entre sus espines. Esto no afecta la polarización de espín dado que los únicos electrones que podrán moverse en este ambiente son aquellos con espín \downarrow , Fig. 3.13. Sin

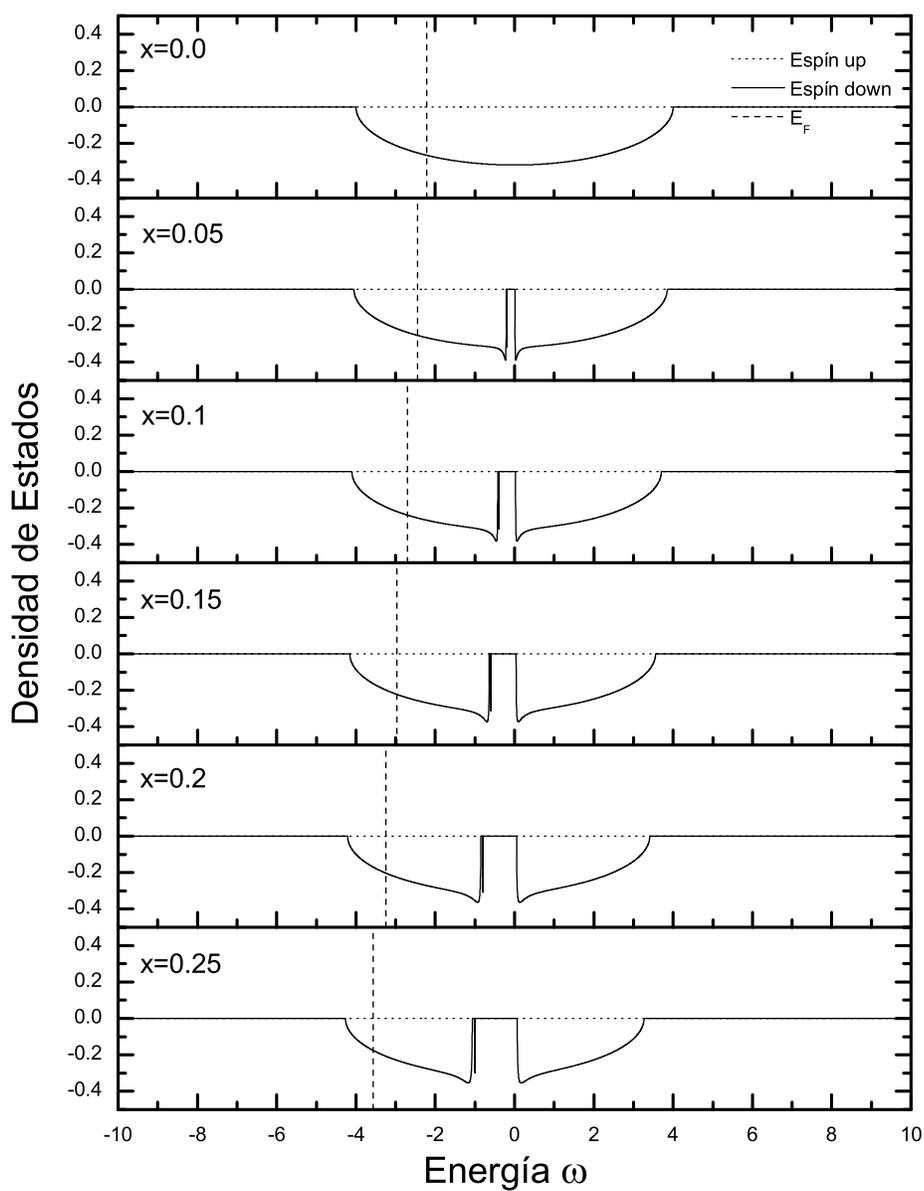


Figura 3.14: Densidad de estados en función del exceso de Fe en el sistema con $a = 1$.

embargo, este canal de espín sí se ve afectado en dos formas. Primero, al disminuir la cantidad de electrones itinerantes con espín \downarrow al sustituir Mo por Fe en la estructura, disminuye la ocupación de la banda de conducción correspondiente a este canal de espín. Esto es evidente en la Fig. 3.14, en la que se encuentra que el nivel de Fermi se recorre a la izquierda conforme aumenta la concentración de hierro en la estructura. Segundo, se abre una brecha en el canal de espín \downarrow por arriba del nivel de Fermi. Esto se debe a que ahora los electrones itinerantes son frenados por los antisitios Fe con espín localizado hacia abajo, debido a que tendrían que invertir la dirección de su espín para estar en estos antisitios. La concentración de antisitios aumenta con x , abriendo cada vez más la brecha en el canal de espín \downarrow .

Los resultados que hemos encontrado del comportamiento de la DOS y de la polarización de espín del compuesto con el modelo de amarre fuerte considerado son consistentes tanto con resultados experimentales [37, 53], como del cálculo *ab initio* de la estructura de bandas [54].

Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado por un lado la estructura magnética de una cadena lineal con espines clásicos localizados y electrones itinerantes, introduciendo un modelo electrónico que considera interacciones de doble y súper intercambio y que agrega un grado de libertad al permitir pequeños desplazamientos de los átomos respecto a su posición de equilibrio. Hemos estudiado el diagrama de fase en función de la energía de súper intercambio y de la concentración de electrones itinerantes.

Por otro lado, hemos estudiado el sistema con estructura de doble perovskita $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$, el cual presenta polarización de espín en el caso $x = 0$. El estudio lo hemos llevado a cabo dentro de un modelo simple de amarre fuerte, para lo cual hemos usado la técnica de la función de Green, lo que nos permite estudiar las propiedades magnéticas mediante el cálculo de la densidad de estados, tanto para el caso ordenado como el desordenado.

De la primera parte de esta investigación se concluye lo siguiente:

- Como resultado de las interacciones consideradas obtenemos fases microestructuradas con pequeños polarones magnéticos y además la cadena presenta contracción en la longitud de los enlaces dentro de estos polarones.
- Nuestros resultados también muestran una separación de fase entre los estados ferromagnético y antiferromagnético, en este caso el dominio ferromagnético contiene todos los electrones y la contracción de la cadena se presenta sólo en este dominio.
- Hemos encontrado fases polarónicas en las que podemos identificar una cristalización de Wigner.
- El efecto magneto-elástico que hemos obtenido involucra contracciones de los enlaces lo que implica cambios en los parámetros de red, los cuales deberían ser observables. Esperamos que este efecto ocurra en sistemas cuasi-unidimensionales en los cuales los iones magnéticos se encuentren acoplados mediante una interacción del tipo de doble intercambio, como por ejemplo en los magnetos moleculares y en las escaleras de espín.

Las conclusiones de la segunda parte son:

- El efecto de la presencia de Mo en la subred del Fe , ya sea por desorden o por exceso en el caso $x < 0$, es la depolarización de la banda de conducción del sistema, la cuál se debe a la formación de estados enlace y antienlace $Mo^\beta - Mo^\alpha$.
- En el caso en que existe exceso de Fe en el sistema, existe un arreglo anti-ferromagnético entre los iones Fe^β y Fe^α , pero se conserva el carácter medio metálico del material.
- En general los resultados obtenidos son consistentes con resultados experimentales y con cálculos *ab initio* de la estructura de bandas.
- Las técnicas empleadas pueden aplicarse en el estudio de nuevos materiales que presenten polarización de espín, particularmente aquellos con estructura doble perovskita.

Bibliografía

- [1] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472 (1988).
- [2] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett* **71**, 2331 (1993).
- [3] C. N. Rao, A. K. Cheetham and R. Mahesh, *Chem. Mater.* **8**, 2421 (1996).
- [4] R. A. de Groot, F. M. Müller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett* **50**, 2024 (1983).
- [5] P. Sharma, *Science* **307**, 513 (2005).
- [6] Y. Lu, W. Li, G. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Sun, Y. Wang and V. Dravid, *Phys. Rev. B* **54**, R8357 (1996).
- [7] P. Lyu, D. Y. Xing and J. Dong, *Phys. Rev. B* **60**, 4235 (1999).
- [8] E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* **271**, 5249, 618 (1996).
- [9] M. Mir et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147201 (2001).
- [10] J. Larrea J. et al., *Phys. Rev. B* **70**, 174452 (2004).
- [11] F. Petterson, C. Moeller and R. Ward, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).
- [12] K. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature* **395**, 6703, 677 (1998).
- [13] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong and B. Blatogg, *Phys. Rev. Lett* **77**, 2041 (1996).
- [14] L. I. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez and J. Fontcuberta, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 781 (2001); J. Navarro, L. Balcells, F. Sandiumenge, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez and J. Fontcuberta, *J. Phys., Condens. Matter* **13**, 8481 (2001).

-
- [15] D. D. Sarma, E. V. Shampathkumarana, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini and T. N. Guru Row, *Solid State Commun.* **114**, 465 (2000).
- [16] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York (2001).
- [17] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [18] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [19] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [20] J. H. Van Santen and G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [21] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [22] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [23] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **392**, 45 (1984); E. Müller-Hartmann and E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **54**, R6819 (1996).
- [24] E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer-Verlag (2002).
- [25] H. A. Kramers, *Physica* **1**, 182 (1934); P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 350 (1950).
- [26] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [27] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics*, Clarendon Press, Oxford (2001).
- [28] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, 3rd Ed, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 7 (2006).
- [29] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979); W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).
- [30] D. J. García et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3720 (2000) ; D. J. García et al., *Phys. Rev. B* **65**, 134444 (2002).
- [31] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa and E. Dagotto *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).

- [32] E. Dagotto et al. *Phys. Rev. B* **58**, 6414 (1998).
- [33] J. R. Suárez, E. Vallejo, O. Navarro and M. Avignon, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 046001 (2009); J. R. Suárez, E. Vallejo, O. Navarro and M. Avignon, *J. Phys.: Conf. Ser.* **167**, 012068 (2009); J. R. Suárez, E. Vallejo, O. Navarro and M. Avignon, *J. Magn. Magn. Mater.* doi:10.1016/j.jmmm.2009.05.036 (2009).
- [34] E. Vallejo, *Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange: chaîne linéaire, échelles de spins et manganites*, Université Joseph Fourier, Tesis de Doctorado, Grenoble, Francia (2006).
- [35] J. Bardeen and W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
- [36] J. H. Park et al., *Nature* **392**, 794 (1998).
- [37] D. Topwal, D.D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura and M. Avignon, *Phys. Rev. B* **73**, 094419 (2006).
- [38] D. Sánchez et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 729 (2002).
- [39] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Tylor and K. R. Poeppelmeier, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 197 (1993).
- [40] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K. I. Kobayashi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [41] T. Saitoh, M. Nakatake and A. Kakizaki, *Phys. Rev. B* **66**, 035112 (2002).
- [42] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray and A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2549 (2000).
- [43] K. Blaha et al., *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [44] S. Maekawa et al., *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2003).
- [45] B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra, J. Blasco, P. A. Algarabel, R. Mahendiran and J. Garcia, *Solid State Commun.* **110**, 435 (1999).
- [46] B. Martínez, J. Navarro, Ll Balcells and J. Fontcuberta, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10515 (2000).
- [47] R. Allub, O. Navarro, M. Avignon and B. Alascio, *Physica B* **320**, 13 (2002).

-
- [48] A. G. Kurosch, *Curso de álgebra superior*, Mir, URSS (1977).
- [49] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, *Eur. Phys. J. B* **48**, 179 (2005).
- [50] E. Carvajal, O. Navarro, R. Allub, M. Avignon and B. Alascio, *Phys. Stat. Sol (B)* **242**, 1942 (2005).
- [51] T. Saha-Dasgupta and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **64**, 064408 (2001).
- [52] B. Aguilar, O. Navarro and M. Avignon, *Microelectron. J.* **39**, 560 (2008); B. Aguilar, O. Navarro and M. Avignon, *Europhys. Lett.* **88**, 67003 (2009).
- [53] R. Agarwal, Z. Singh and V. Venugopal, *J. Alloys Compounds* **282**, 231 (1999).
- [54] X. F. Zhu, Q. F. Li and L. F. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 075218 (2008).