

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NUEVOS MATERIALES:
ALEACIONES PARA NANO ELECTRÓNICA,
SUPERCONDUCTORES BASADOS EN Fe, Y BASADOS EN BiS₂**

Mgter. José Daniel Querales Flores
Doctorando

Dra. Cecilia I. Ventura
Directora

Miembros del Jurado

Principales:

Dr. César R. Proetto (Inst. Balseiro, CAB-CNEA/CONICET)

Dra. María Luz Martiarena (CONICET, INN-CNEA)

Dr. Pablo I. Tamborenea (Univ. de Buenos Aires, CONICET)

Suplentes:

Dr. Armando A. Aligia (Inst. Balseiro, CAB-CNEA/CONICET)

Dr. Blas Alascio (Inst. Balseiro, CAB-CNEA/CONICET)

División Teoría de la Materia Condensada - Centro Atómico Bariloche

Marzo 2016

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mi madre, Reina.
A mi abuela, Emérita.

Agradecimientos

La realización del presente trabajo no hubiera sido posible de no ser gracias a la colaboración, la ayuda y el apoyo prestado por un gran número de personas a las cuales quiero dedicar un pequeño espacio de ésta memoria para hacerles llegar mi más sincero agradecimiento.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo de Teoría de Sólidos, perteneciente a la División de teoría de la Materia Condensada del Centro Atómico Bariloche. Agradezco a todo el grupo de Teoría de la Materia Condensada por sus aportes a mi formación y su compañerismo.

Un especial agradecimiento a la Dra. Cecilia I. Ventura, mi directora de tesis, por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación. Su continua labor de seguimiento, colaboración y apoyo han hecho posible llegar satisfactoriamente a la etapa final de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET, Argentina), por las dos becas otorgadas como apoyo a mi formación científica.

Al CBPF (Río de Janeiro, Brasil), IIP (Natal, Brasil) e ICTP-SAIFR (Sao Paulo, Brasil) por el apoyo recibido en diferentes oportunidades para asistir a escuelas y conferencias de gran provecho para el desarrollo de los trabajos desarrollados en esta tesis.

Agradezco al Dr. Roberto Allub por su colaboración, como director de mi beca CONICET de Postgrado tipo II.

Agradezco al Prof. Dr. César Proetto por la confianza depositada en mí en el momento de proponerme mi participación como Auxiliar en la Escuela “José A. Balseiro” 2013. A los Dres. Daniel García y Alexander Hernández con quienes también compartí esta experiencia.

Agradezco a todas estas personas con quienes tuve el placer de colaborar en algunos de los trabajos de investigación que aquí se presentan: Dr. Rafael Barrio (UNAM-México), Dr. Javier Fuhr (IB-CAB), Dr. José Jesús Rodríguez (Univ. de Carabobo, Venezuela), Dra. Roberta Citro (Università di Salerno, Italia), Dra. Gladys Nieva (IB-CAB) y Mgter. Lourdes Amigó (IB-CAB). Al Prof. Dr. José Menéndez (Arizona State University, USA), quien nos motivó a estudiar las propiedades electrónicas de aleaciones ternarias del grupo IV. Al Prof. Dr. Dieter Vollhardt (University of Augsburg, Alemania), con quien en su visita al grupo de Teoría de la Materia Condensada del CAB en 2015 tuvimos la oportunidad de discutir los resultados de nuestro trabajo teórico-experimental sobre magnetotransporte en superconductores FeSe, sus

comentarios fueron muy valiosos.

Quiero agradecer también a aquellos profesores del Instituto Balseiro, con los cuales tuve el honor de cursar ciertas asignaturas que han sido parte de mi plan de formación de mi carrera de doctorado y que han tenido un impacto directo en el desarrollo de la investigación reflejada en esta tesis. Especialmente al Prof. Armando Aligia con quien tuve la oportunidad de cursar las asignaturas: Funciones de Green y Teoría de Respuesta Lineal y Teoría de Muchos Cuerpos en Sólidos; al Prof. Daniel Domínguez por sus cursos de Física Computacional, de gran provecho para la escritura de los códigos numéricos usados en esta tesis; al Prof. Javier Fuhr por su curso de Teoría de Funcional Densidad; a los Profesores Marco Sade y Adriana Serquis por su curso de Estructura Cristalina y Defectos en Sólidos; al Prof. Alejandro Butera por su curso de Magnetismo en Sistemas Nanoestructurados. Sin lugar a dudas, la gran vocación docente y la excelencia académica mostrada por los docentes del Instituto Balseiro son ejemplos a seguir.

Asímismo, agradezco vivamente por la colaboración y apoyo, que me han dispensado los profesores del Instituto Balseiro e investigadores del Centro Atómico Bariloche.

A mis amigos, y compañeros de estudios agradezco a la vida la oportunidad de conocerlos durante estos últimos años. Agradezco a mi amigo Juan Vicente Guerrero (Hampton University, USA), por su ayuda en reiteradas ocasiones para acceder al material bibliográfico necesario para el desarrollo de esta tesis, además por su amistad y consejos en momentos difíciles. Agradezco especialmente a Yuriel Fernández, por sus consejos relacionados a programación, los fueron de gran ayuda; además por nuestras charlas sobre sistemas electrónicos correlacionados, las cuales fueron muy provechosas. A Daniel Miravet, quién también estuvo dispuesto a ayudarme cuando necesité usar su computadora para extraer datos experimentales con Mathematica. A mi compañero de oficina, Joaquín Fernández, con quién a pesar de no hablar mucho, siempre podíamos hablar de diversos temas que nos ayudaba a relajar en momentos que hacía falta. Asimismo, a todos mis demás compañeros del grupo y del Instituto Balseiro, gracias a todos...

No debería olvidar en estas líneas a personas externas a mi entorno académico que han ayudado a que mi estadía en Bariloche en estos últimos años haya sido mucho mas confortable: Nadia de la Rosa, Emilce Calabria, Vicente Gastón Gil, Ivo Naranjo y Elodie Tiouchichine, muchas gracias por su amistad.

Pero el mayor agradecimiento de todos se lo debo a mi familia, en especial a mi madre Reina, mi abuela Emérita y mis hermanos, quienes han sido una gran motivación para seguir firme en el camino, siempre en búsqueda de la superación y el alcance las metas que me he propuesto.

Mgter. José Daniel Querales
Bariloche, 9 de Febrero de 2016.

Resumen

En esta tesis hemos investigado propiedades electrónicas de nuevos materiales de interés por sus aplicaciones tecnológicas, a partir de modelos simplificados para su descripción y el uso de técnicas analíticas apropiadas para tratar los efectos de desorden y de correlaciones. La tesis tiene dos partes. En la primera investigamos cómo incorporar defectos no-sustitucionales complejos en cálculos de estructura electrónica, enfocándonos en las aleaciones semiconductoras del grupo IV, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ y $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, con importantes aplicaciones en opto- y nanoelectrónica y en celdas fotovoltaicas. En la segunda parte, estudiamos el estado normal de materiales superconductores no convencionales descubiertos recientemente, como los ferropnictidos y los superconductores basados en BiS_2 , además del magnetotransporte fuertemente anisotrópico en el estado normal de calcogenuros de hierro β -FeSe.

En las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, la existencia de defectos no-sustitucionales complejos de Sn (denotados β -Sn), en que un átomo de Sn intersticial ocupa el centro de una divacancia de Ge, fue confirmada experimentalmente [Decoster *et al.*, Phys. Rev. B 81, 155204 (2010)] luego del estudio teórico donde había sido predicha su existencia a partir de una concentración crítica de Sn [Ventura *et al.*, Phys. Rev. B 79, 155202 (2009)]. En la primera parte de esta tesis buscamos una buena aproximación para representar los defectos no-sustitucionales en términos de un sistema sustitucional equivalente, y realizar el cálculo de estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ incluyendo tanto los defectos α -Sn sustitucionales como los defectos β -Sn no-sustitucionales. Mediante un cálculo analítico basado en funciones de Green (ver Apéndice A), determinamos un equivalente sustitucional para β -Sn con el cual pasamos a representar la aleación multiorbital real en términos de una aleación efectiva compuesta de dos componentes puramente sustitucionales, cuya estructura electrónica calculamos realizando una extensión del formalismo que combina la aproximación de enlace fuerte (TB) con la aproximación de cristal virtual (VCA) propuesto originalmente para la aleación puramente sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ por Jenkins y Dow [Phys. Rev. B 36, 7994 (1987)], usando 20 orbitales TB sp^3s^* para elementos del grupo IV combinado con la VCA. Nuestros resultados (ver Anexos I y II) describen dos transiciones para la brecha de energía (gap) fundamental de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ en función de la concentración total de Sn: primero, de gap fundamental indirecto a directo, y luego la transición de metalización en que se cierra el gap a concentraciones de Sn mayores. Nuestros resultados

muestran que los defectos β -Sn limitan el rango de concentraciones de Sn correspondiente a la fase con gap directo de la aleación binaria, que justamente interesa para sus aplicaciones previstas en optoelectrónica.

Las aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ pueden prepararse en un amplio rango de concentraciones y con un desacoplamiento completo entre el parámetro de red y la estructura electrónica, posibilitando de esta manera el ajuste en forma independiente de las características de su gap de energía. Para su uso previsto en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia para aplicaciones satelitales, era de interés determinar la naturaleza del gap de energía fundamental de $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. En esta tesis, hemos realizado el primer cálculo de estructura electrónica para aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (ver Anexo III), a partir de otra extensión del cálculo TB+VCA para la aleación binaria sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ a la aleación ternaria sustitucional. Nuestros resultados confirmaron expectativas e indicaciones experimentales de que un gap de energía de alrededor de 1 eV, es ciertamente alcanzable con estas aleaciones ternarias, como requerido para la cuarta capa que se planea añadir a las heteroestructuras semiconductoras que componen las celdas fotovoltaicas de tres junturas con el récord de eficiencia actual, empleadas en satélites. Para aleaciones ternarias con el mismo parámetro de red que el de Ge, encontramos además que el gap de energía es indirecto, con una dependencia composicional no lineal debido a la presencia de dos mínimos en la banda de conducción, que compiten.

Para nuestro estudio de los superconductores ferropnictidos, empleamos un modelo microscópico mínimo que incluye las dos bandas efectivas para describir las propiedades electrónicas a bajas energías propuestas por Raghu *et al.*[Phys. Rev. B 77, 220503R (2008)], a las que agregamos correlaciones electrónicas locales intra- e interorbitales, relacionadas con los orbitales $3d$ del hierro. En este trabajo de tesis, nos hemos enfocado en las propiedades electrónicas del estado normal paramagnético, y en particular la descripción de la dependencia con el dopaje y con la temperatura de las propiedades espectrales de estos compuestos en diferentes regiones de la primera zona de Brillouin (ver Anexo IV). Para ello, calculamos las funciones de Green de Zubarev dependientes de temperatura correspondientes a los electrones en los dos orbitales efectivos correlacionados, desacoplando el sistema de ecuaciones de movimiento obtenido a segundo orden, con una aproximación que nos permitió resolverlo. Las funciones de Green y autoenergías halladas en segundo orden de perturbaciones en las interacciones, con dependencia del momento cristalino, dopaje y temperatura nos han permitido no sólo describir resultados experimentales existentes para la densidad espectral y la densidad total, por ej. de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES). Pudimos describir el efecto asimétrico observado para el dopaje con electrones y con huecos, en acuerdo cuantitativo con los corrimientos del potencial químico encontrados experimentalmente, así como también una redistribución del peso espectral alrededor del nivel de Fermi en función de temperatura, similar a lo observado experimentalmente en puntos de simetría de la zona de Brillouin. Además, hemos podido predecir una dependencia no

trivial de las propiedades espectrales con la temperatura, originada por efectos de temperatura en la renormalización debido a correlaciones electrónicas. En particular, explorando en distintas regiones de la zona de Brillouin la evolución con temperatura de la autoenergía dependiente de momento cristalino obtenida en nuestra aproximación, pudimos identificar explícitamente puntos de la zona de Brillouin, no explorados aún experimentalmente, donde resultan amplificadas los efectos de la temperatura sobre la renormalización. Estas predicciones podrían ser verificadas experimentalmente, realizando experimentos de ARPES dependientes de temperatura en los puntos de la zona de Brillouin identificados.

A continuación, para describir los primeros reportes experimentales de las características de la estructura electrónica del estado normal de los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ descubiertos en 2012, extendimos el modelo microscópico con dos orbitales efectivos correlacionados y el tratamiento analítico que desarrollamos para describir ferropnictidos a estos materiales. Como punto de partida tomamos las dos bandas efectivas propuestas recientemente por H. Usui *et al.* [Phys. Rev. B 86, 220501 (2012)], y añadimos correlaciones electrónicas intra- e interorbitales relacionadas a orbitales Bi- (p_Y, p_X) y S- (p_Y, p_X) . Determinamos la densidad espectral y la densidad de estados total para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, enfocándonos en la descripción de la dependencia con momento cristalino y dopaje, además de la predicción de la dependencia con temperatura de las propiedades espectrales. Nuestros resultados indican que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas, mejora sustancialmente la descripción de los relativamente pocos resultados experimentales de ARPES y SX PES disponibles para esta familia de compuestos. Además nuestro tratamiento analítico nos permitió calcular la densidad espectral alrededor del segundo mínimo relevante de la banda de conducción, y predecir la dependencia con la temperatura de las propiedades espectrales en diferentes puntos de la zona de Brillouin, lo cual esperamos sea verificado en futuros experimentos de ARPES dependientes de temperatura.

En la última etapa de la tesis, junto a colegas del Lab. de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche, estudiamos propiedades de magnetotransporte de los compuestos Fe_xSe y el efecto de la transición estructural, logrando describir teóricamente los resultados de experimentos en monocristales en el estado normal. Adaptando el modelo microscópico de dos bandas efectivas con correlaciones electrónicas empleado previamente para estudiar ferropnictidos, calculamos la conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall en presencia de un campo magnético, usando el formalismo de Kubo. Con parámetros del modelo en el rango relevante para estos compuestos y la dependencia en temperatura medida para los parámetros de red, pudimos describir cuantitativamente el efecto de la transición de fase estructural sobre la resistividad eléctrica en el plano ab formado por los Fe, y la magnetoresistencia medida en presencia de un campo magnético paralelo al eje c . Describimos el coeficiente de Hall en función de temperatura en presencia de campo magnético, mostrando que es relevante la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas. Finalmente, nuestro estudio confirmó el efecto de la transición de

fase estructural sobre la estructura electrónica, habiendo encontrado que la deformación de la red cristalina modifica la estructura de bandas induciendo separaciones entre las mismas, comparables con las halladas en experimentos de ARPES.

Abstract

In this Thesis we investigated electronic properties of novel materials of interest for technological applications, using simplified models for their description and appropriate analytical techniques to treat the effects of disorder and of correlations. The Thesis is presented divided in two parts. In the first one, we investigated how to include non-substitutional complex defects in electronic structure calculations, focusing on the group IV semiconductor alloys $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, with important applications in opto- and nanoelectronics and photovoltaic cells. In the second part, we studied the normal state of unconventional superconducting materials, recently discovered, such as ferropnictides and the BiS_2 -based superconductors, in addition to the strongly anisotropic magnetotransport properties observed in the normal state of β -FeSe iron chalcogenides.

The existence in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ of complex non-substitutional Sn defects, denoted β -Sn, in which an interstitial Sn atom occupies the center of a divacancy, was confirmed by experiments [Decoster *et al.*, Phys. Rev. B 81, 155204 (2010)], after the theoretical study which predicted their existence above a critical Sn concentration.[Ventura *et al.*, Phys. Rev. B 79, 155202 (2009)] In this Thesis, we first sought for a good approximation to represent the real non-substitutional complex defects in terms of an equivalent substitutional system, to enable the calculation of the electronic structure of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ including the effects of both α -Sn substitutional as well as β -Sn non-substitutional defects. By means of an analytical calculation based on Green's functions (see Appendix I), we determined a two-site substitutional equivalent for β -Sn allowing us to represent the real non-substitutional multiorbital alloy in terms of a purely substitutional effective alloy consisting of two components, whose electronic structure we calculated performing an extension of the tight binding plus virtual crystal approximation (TB+VCA) approach originally proposed by Jenkins and Dow [Phys. Rev. B 36, 7994 (1987)] for substitutional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, using 20 TB sp^3s^* orbitals for the group IV elements combined with the VCA. Our results describe two transitions of the fundamental gap of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ as a function of the total Sn-concentration: namely from an indirect to a direct gap, first, and the metallization transition at higher x . Our results (see Annexes I and II) also highlight the role of β -Sn in limiting the concentration range which corresponds to the direct-gap phase of this binary alloy, of interest for optoelectronic applications.

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ternary alloys can be prepared in a large range of compositions and exhibit a full decoupling of lattice and band structures, thus enabling to tune their band gap independently. Intended for use in high-efficiency solar cells for satellite applications, it was required to determine the nature of the fundamental gap of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. In this Thesis, we performed the first electronic structure calculation for $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ternary alloys (see Annex III), in terms of another suitable extension of the TB+VCA calculation for substitutional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ to describe a ternary substitutional alloy. Our results confirmed expectations and experimental indications that a 1 eV band gap is indeed attainable with these ternary alloys, as required for the fourth layer planned to be added to present-day record-efficiency triple-junction solar cells in order to further increase their efficiency for space applications. When the lattice parameter is matched to that of Ge, we find that $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ternary alloys possess an indirect gap with a compositional dependence reflecting the presence of two competing minima in the conduction band.

To study ferropnictide superconductors we used a minimal microscopic model which includes the two effective bands proposed by S.Raghu *et al.*[Phys. Rev. B 77, 220503 (R) (2008)] to describe their low energy electronic properties, to which we added intra- and interorbital electron correlations, related to Fe-3d orbitals. In this Thesis, we focused on the paramagnetic normal state electronic properties, and in particular the temperature and doping dependence of the spectral properties at different Brillouin zone regions (see Annex IV). To do this, we calculated the temperature-dependent Zubarev Green's functions for electrons in the two correlated effective orbitals, decoupling the resulting set of equations of motion in second-order, with an analytical approximation that enabled us to solve it. The Green's functions and self-energies obtained in second-order of perturbations in the interactions, which depend on: crystal momentum, doping and temperature, enabled us not only to describe the spectral density function and the total density reported in experiments, e.g. angle-resolved photoemission (ARPES). We could describe the asymmetric effect of electron and hole doping, in quantitative agreement with the experimental chemical potential shifts, as well as the spectral weight redistribution around the Fermi level as a function of temperature, similar to experimental observations at high-symmetry Brillouin zone points. In addition, we have been able to predict a non-trivial dependence of the spectral properties with temperature, originated by the effect of temperature on the renormalization due to electron correlations. In particular, exploring the temperature evolution of the momentum-dependent self-energy obtained in our approach at different regions of the Brillouin zone, we could explicitly identify a set of Brillouin zone points not yet explored experimentally, where the effects of temperature on the renormalization are amplified. Our predictions might be experimentally tested, performing temperature-dependent ARPES experiments at the identified points.

Next, to describe the first reports of normal state electronic structure features from ARPES

in $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ superconductors discovered in 2012, we adapted the minimal microscopic model with two correlated effective orbitals and the analytical approach we developed to describe ferropnictides to these materials. As a starting point, we employed the two effective bands proposed by H. Usui *et al.* [Phys. Rev. B 86, 220501(R)(2012)], and added intra- and inter-orbital electron correlations related to Bi- (p_Y, p_X) and S- (p_Y, p_X) orbitals. We determined the spectral density and total density of states for $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, focusing on the description of the momentum and doping dependence, and the prediction of the temperature dependence of spectral properties (see Annex V). Our results indicate that the inclusion of moderate electron correlations, substantially improves the description of the relatively few experimental ARPES and soft X-ray photoemission data available for this family of compounds. Also, our analytical approximation enabled us to calculate the spectral density around the relevant second conduction band minimum, and to predict the temperature dependence of the spectral properties at different BZ points, which we expect will be probed by future temperature-dependent ARPES experiments.

In the last stage of this Thesis, in collaboration with colleagues of the Low Temperature Physics Lab. of Centro Atómico Bariloche, we studied the magnetotransport properties of $\beta\text{-Fe}_x\text{Se}$ compounds and the effect of the structural transition on the electronic properties, achieving the theoretical description of normal state experimental results in single crystals (see Annex VI). Adapting the two correlated effective orbitals model used to study ferropnictides, we calculated the electrical conductivity and the Hall coefficient in the presence of a magnetic field, using the Kubo formalism. With model parameters in the range relevant for Fe-chalcogenides and the experimental temperature dependence of the lattice parameters, we were able to describe quantitatively the effect of the structural phase transition on the electrical resistivity in the ab planes formed by Fe atoms, and the magnetoresistance in the presence of a magnetic field parallel to the c -axis. We also could describe the temperature dependence of the experimental Hall coefficient in the presence of magnetic field, showing that it is important to include moderate electronic correlations. Finally, our study confirmed the effect of the structural phase transition on the electronic structure, in particular we find that the lattice deformation modifies the band structure inducing band splittings comparable to those found in ARPES experiments.

Prólogo

Entre los elementos del grupo IV de la tabla periódica, Ge es considerado como un importante material para reemplazar al Si en aplicaciones semiconductoras,[1] porque posee una mayor movilidad de portadores libres y una menor temperatura de activación de dopantes,[2] lo cual lo hace un material atractivo para futuros transistores de efecto de campo.[3, 4] Recientemente, las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ han atraído una considerable atención, debido a que éstas se convierten en un semiconductor con brecha de energía directa para concentraciones de Sn del 6-10%, sin presiones mecánicas externas. La aparición de las aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Si}_y$ ofrece la oportunidad de incorporarlas como una cuarta juntura en celdas solares, ya que estas tienen la ventaja de posibilitar la obtención de un amplio rango de gaps de energía en un rango complementario a los demás componentes de la celda, mientras que se puede mantener constante el parámetro de red igual e igual al de Ge. Además, estos materiales pueden ser crecidos directamente sobre un sustrato de Ge a un bajo costo.

La superconductividad es una de las propiedades más fascinantes de la materia y lleva más de un siglo deparándonos sorpresas y nuevos retos. La última de ellas fue el descubrimiento en 2008 de superconductividad de alta temperatura crítica en materiales con hierro.[5, 6] Estos materiales están caracterizados por capas de hierro-arsénico (FeAs) o hierro-selenio (FeSe) y constituyen, tras los cupratos, la segunda familia de superconductores de alta temperatura conocida. En el año 2012, Mizuguchi *et al.*[7] descubrieron un nuevo material superconductor con características estructurales similares a los ferropnictidos, con la diferencia que en la posición del hierro ahora aparece el Bismuto, son los así llamados superconductores basados en BiS_2 . Desde entonces, numerosos estudios tanto teóricos como experimentales han sido reportados, los cuales han tenido como objetivo establecer las propiedades básicas de estos nuevos materiales, así como también investigar cuales son los mecanismos que dan lugar a la superconductividad y su relación con los superconductores basados en hierro y los cupratos superconductores.[8]

Esta tesis está compuesta de dos partes: en la primera parte presentamos los resultados que obtuvimos en nuestro estudio de la estructura electrónica de semiconductores del grupo IV, en particular de las aleaciones $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ y las $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$; y una segunda parte en que presentamos los resultados de nuestro estudio de las propiedades electrónicas de los supercon-

ductores ferropníctidos y los basados en BiS_2 , así como también del magnetotransporte en los calcogenuros de hierro $\beta\text{-FeSe}$.

En el Capítulo 1, sin pretender cubrir todos los aspectos del problema, introducimos cada una de las familias de materiales que hemos estudiado, y presentamos los resultados más directamente relacionados con esta tesis. Deseamos brindar un marco de referencia para las discusiones del trabajo original que desarrollamos, y que presentamos en los capítulos siguientes.

En el Capítulo 2 presentamos los resultados del estudio de la estructura electrónica de aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, incluyendo defectos sustitucionales de Sn ($\alpha\text{-Sn}$), así como también defectos no-sustitucionales complejos de Sn ($\beta\text{-Sn}$). La novedad principal de nuestro trabajo reside en el hecho de que las técnicas standard para incluir defectos en cálculos de estructura electrónica permiten hacerlo solamente para el caso de defectos sustitucionales, y los métodos de cálculo de estructura electrónica de primeros principios con los que se cuenta en la actualidad, pueden incluir solamente defectos no-sustitucionales individuales, tales como intersticiales, no existiendo metodologías que permitan incluir defectos no-sustitucionales complejos formados por más de una componente. Para incluir la presencia de defectos no-sustitucionales complejos en el cálculo de la estructura electrónica del problema multi-orbital representado por la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, hallamos un sistema equivalente sustitucional para los defectos $\beta\text{-Sn}$, en los que un Sn intersticial ocupa el centro de una divacancia de Ge. Luego resolvimos el problema calculando la estructura electrónica de una aleación binaria efectiva puramente sustitucional, para lo cual extendimos el formalismo TB+VCA (Tight-Binding + Virtual Crystal Approximation) propuesto en el año 1987 por Jenkins y Dow [10] para el estudio de la aleación puramente sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, empleando una base de 20 orbitales de enlace fuerte (Tight-binding, TB) sp^3s^* para los elementos del grupo IV, combinado con la VCA para el tratamiento del desorden sustitucional. Parte de los resultados de este capítulo ya fueron publicados (ver el Anexo I) y otra parte de estos aún no se enviaron para su publicación (ver Anexo II). El Apéndice A está conectado con este capítulo.

En el Capítulo 3 presentamos nuestro cálculo de estructura electrónica para las aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. Para ello realizamos un extensión del cálculo TB+VCA para aleaciones binarias sustitucionales $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, a las aleaciones ternarias sustitucionales $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. Los resultados de este capítulo han sido publicados (ver Anexo III)[11]. Nuestros resultados confirman las predicciones e indicaciones experimentales de que un gap de 1 eV es alcanzado con estas aleaciones ternarias, tal como es requerido por la cuarta capa prevista a ser añadida a las celdas solares con tres juntas con el récord actual de eficiencia, con la finalidad de incrementar su eficiencia por ejemplo, para aplicaciones satelitales. El Apéndice A está conectado con este capítulo.

En el Capítulo 4 presentamos el modelo microscópico mínimo de dos orbitales electrónicos correlacionados que usamos para estudiar las propiedades del estado normal de los superconduc-

tores ferropnictidos, calcogenuros de hierro (FeSe) y los basados en BiS₂. [12–14] El modelo lo tratamos usando técnicas perturbativas para las funciones de Green electrónicas dependientes de la temperatura, que hemos determinado a partir de sus ecuaciones de movimiento. Resolviendo el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas en segundo orden con las funciones de Green de interés, con una aproximación perturbativa de segundo orden para las correlaciones intra- e interorbitales, obtuvimos una autoenergía dependiente de temperatura, de momento cristalino, y del dopaje. El tratamiento perturbativo se justifica por las estimaciones previas de valores intermedios o moderados para las correlaciones electrónicas en los materiales mencionados, basadas en cálculos teóricos y resultados experimentales. Los resultados de este capítulo han sido enviados para su publicación (ver Anexo IV). El Apéndice C está conectado con este capítulo. Las funciones de Green características de la fase normal de los compuestos estudiados en esta tesis empleando un modelo y una técnica analítica que mostramos posibilitan una buena descripción de sus propiedades espectrales, gracias a la dependencia con momento cristalino y temperatura obtenida para la autoenergía en nuestro nivel de aproximación, a diferencia de otras técnicas donde se obtiene una autoenergía puramente local.

En el Capítulo 5 presentamos los resultados que obtuvimos para la dependencia con dopaje y la temperatura de las propiedades espectrales en el estado normal de los superconductores ferropnictidos, empleando el modelo microscópico mínimo con dos orbitales correlacionados introducido en el Capítulo 4. Entre los resultados obtenidos, queremos resaltar una interesante predicción que podría ser verificada experimentalmente: nuestro trabajo no solo predice una dependencia con temperatura no-trivial de la densidad de estados total, debido a las correlaciones electrónicas. Nosotros además pudimos localizar el origen de este comportamiento, vinculándolo con las contribuciones de zonas específicas de la zona de Brillouin en donde resultan amplificados los efectos de la temperatura sobre la renormalización, mediante una exploración a través de la zona de Brillouin de la auto-energía dependiente de \vec{k} obtenida en nuestra aproximación. Sería interesante tener esta predicción verificada, por experimentos de ARPES dependientes de temperatura en los puntos de la zona de Brillouin que identificamos de forma explícita. Los resultados de este capítulo han sido enviados para su publicación (ver Anexo IV). [12]

En el Capítulo 6 presentamos los resultados de nuestro estudio de las propiedades espectrales del estado normal paramagnético de los compuestos LaO_{1-x}F_xBiS₂, empleando el modelo microscópico mínimo de dos orbitales correlacionados introducido en el Capítulo 4 adaptado a este problema. Nuestros resultados demuestran que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas en LaO_{1-x}F_xBiS₂ mejora la descripción de los datos experimentales disponibles para estos compuestos, además de realizar varias predicciones. Los resultados de este capítulo ya han sido publicados (ver Anexo V). [13]

En el Capítulo 7 presentamos nuestros resultados del estudio de propiedades de magnetotransporte en el estado normal de los superconductores β -FeSe, en el marco de una colaboración

teórica-experimental, en particular discutimos nuestra descripción teórica de los datos experimentales obtenidos en monocristales de FeSe. Usando un modelo microscópico simplificado para describir estos compuestos, basado en dos orbitales efectivos correlacionados, calculamos el tensor conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall en el régimen de respuesta lineal, empleando la formulación de Kubo. Desacoplando las ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación corriente-corriente a primer orden de aproximación en perturbaciones en las correlaciones electrónicas, nuestro trabajo presenta evidencia teórica y experimental que confirma el rol clave de la transición de fase estructural sobre las propiedades de magnetotransporte fuertemente anisotrópicas observadas en el estado normal de los superconductores β -FeSe. Los resultados de este capítulo ya han sido publicados (ver Anexo VI).[14] El Apéndice D está conectado con este capítulo.

Finalmente, en el Capítulo 8 resumimos las principales conclusiones extraídas en el presente trabajo de Tesis, y discutimos posibles extensiones futuras del trabajo de investigación desarrollado.

Índice General

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	vii
Prólogo	xi
1 Introducción general	1
1.1 Aleaciones semiconductoras del grupo IV	1
1.2 Superconductores basados en hierro	6
1.3 Superconductores basados en BiS ₂	15
Parte I: Aleaciones semiconductoras del grupo IV	21
2 Estructura electrónica de aleaciones binarias Ge_{1-x}Sn_x	23
2.1 Introducción	23
2.2 Incorporación de defectos no-sustitucionales complejos β -Sn en el cálculo de estructura electrónica de Ge _{1-x} Sn _x	24
2.3 Transición de gap indirecto a gap directo en Ge _{1-x} Sn _x	32
2.4 Efecto de β -Sn en la estructura electrónica	36
2.4.1 Estructura electrónica para la componente Ge+ α -Sn de la aleación binaria efectiva	36
2.4.2 TB+VCA extendida incluyendo defectos α -Sn y β -Sn	39
2.5 Resultados principales	44
3 Estructura electrónica de aleaciones ternarias Ge_{1-x-y}Si_xSn_y	47
3.1 Introducción	47
3.2 Método TB+VCA para aleaciones ternarias Ge _{1-x-y} Si _x Sn _y	47
3.3 Resultados y discusión	49
3.4 Resultados principales	58

Parte II: Nuevos Superconductores: ferropnictidos y calcogenuros de hierro, y compuestos basados en BiS₂	59
4 Descripción de los nuevos superconductores: modelo microscópico con 2 bandas efectivas correlacionadas	61
4.1 Introducción	61
4.2 Modelo microscópico correlacionado	61
4.3 Tratamiento perturbativo del modelo microscópico	63
5 Dependencia con dopaje y temperatura de las propiedades espectrales de los superconductores ferropnictidos	67
5.1 Introducción	67
5.2 Antecedentes	68
5.3 Modelo de Raghu <i>et al.</i> para los orbitales efectivos de superconductores ferropnictidos	70
5.4 Resultados y discusión	72
5.4.1 Efecto de las interacciones de Coulomb intra- e inter-orbitales sobre la densidad de estados total $A(\omega)$	73
5.4.2 Efectos del dopaje sobre la estructura electrónica	77
5.4.3 Efecto de la temperatura sobre la estructura electrónica	83
5.4.4 Análisis de la autoenergía $\Sigma(\vec{k}, \omega)$ y el peso de cuasipartícula en el nivel de Fermi	89
5.5 Resultados principales	99
6 Propiedades electrónicas del estado normal de superconductores LaO_{1-x}F_xBiS₂	101
6.1 Introducción	101
6.2 Modelo de Usui <i>et al.</i> para los orbitales efectivos no-correlacionados en superconductores basados en BiS ₂	102
6.3 Resultados y discusión	104
6.3.1 Efecto de las interacciones coulombianas intra- e inter-orbitales sobre la estructura electrónica y la topología de la superficie de Fermi.	105
6.3.2 Dependencia con momento \vec{k} de la densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$	110
6.3.3 Efecto del dopaje con electrones sobre la DOS	112
6.3.4 Efecto de la temperatura sobre la DOS y la densidad espectral	113
6.4 Resultados principales	119

7	Magnetotransporte en el estado normal de superconductores β-FeSe	121
7.1	Introducción	121
7.2	Cálculo de las propiedades de magnetotransporte de los compuestos FeSe	122
7.2.1	Modelo microscópico mínimo con dos orbitales para FeSe	122
7.2.2	Cálculo del tensor de conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall . . .	124
7.3	Resultados y discusión	126
7.4	Resultados principales	132
8	Conclusiones generales	135
A	Aproximación de enlace fuerte para semiconductores del grupo IV.	141
B	Método de Chadi-Cohen para sumas sobre sobre la primera zona de Brillouin	149
C	Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green	157
D	Cálculo de la conductividad eléctrica	169
	Anexos: Difusión de resultados de la tesis	193

Indice de tablas

2.1	Parámetros de enlace fuerte para α -Sn y Ge (en eV)	32
2.2	Valores de gap de fundamental TB+VCA para la aleación sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$	34
3.1	Δ y coeficientes de expansión de la red para aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con concentración fija de Sn	57
3.2	Δ y coeficientes de expansión de la red para aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con concentración fija de Si	58
B.1	Parámetros y exponentes en el método Chadi-Cohen para la generación de puntos especiales, para redes cúbicas y cuadradas.	155

Índice de Figuras

1.1	Vista de la sección transversal de un detector de $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$. La figura fue reproducida de la Ref.[21].	2
1.2	Representación esquemática de las eficiencias proyectadas para las celdas solares multijunturas que se producen en la actualidad.	5
1.3	Estructuras cristalografica (a) y magnética (b) de los superconductores basados en hierro. La figura fue reproducida de la Ref.[55].	7
1.4	Comparación entre la densidad de estados total y las densidades de estados parciales por celda y resuelta por orbitales $3d$ de Fe de un número representativo de miembros de la familia de superconductores basados en hierro. LaOFeAs : 1111; SrFe_2As_2 : 122; FeSe : 11. Las figuras fueron reproducidas de la Ref.[74].	8
1.5	Estructura de bandas para LaOFeAs con las contribuciones parciales de las bandas d de Fe. Las flechas indican el desdoblamiento de las bandas inducido por la elongación o contracción de los tetraedros de FeAs . La Figura fue extraída de la Ref.[75]	9
1.6	Zonas de Brillouin de los superconductores basados en hierro con uno y dos átomos de Fe por celda unidad y los orbitales relacionados a la estructura electrónica. (a) Red cristalina de FeAs indicando a los As por debajo y por encima del plano de Fe. Cuadrado con línea discontinua verde y cuadrado con línea sólida azul representan respectivamente la celda unidad con 1 y 2 Fe. (b) Superficie de Fermi esquemática en la zona de Brillouin con 1 Fe por celda unidad cuyos bordes se indican con un cuadrado con línea discontinua verde. La flecha indica un vector de plegado para transformar la zona de 1-Fe a la zona con 2-Fe. (c) Superficies de Fermi en la zona plegada cuyos bordes se muestran con un cuadrado con línea azul sólida. En este caso, el tamaño de la la primera zona de Brillouin es la mitad del tamaño de la zona con 1 Fe. Reproducido de la Ref. [81]. (d) Carácter orbital de las bandas típico en los ferropnictidos. (e) Superficie de Fermi del modelo de 5 bandas para el compuesto no dopado.[82].	10

- 1.7 Diagramas de fase estructural y magnético del compuesto BaFe_2As_2 dopado con agujeros y con electrones. (a) Transiciones de fases estructural y magnética en el compuesto dopado con agujeros $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, determinado por experimentos de difracción de neutrones en polvos. (b) Diagrama de fases de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ determinado experimentos de difracción de rayos-X y neutrones. (c) Diagrama de fases estructural y magnético del compuesto dopado con agujeros $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ determinado por experimentos de difracción de neutrones. d) Diagrama de fases similar para el compuesto dopado con electrones $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. Las figuras fueron reproducidas de la Ref.[88]. 12
- 1.8 Estructura cristalina, estructura magnética y diagrama de fases de $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ y el diagrama de fases del sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ (a) Estructura cristalina esquemática de β -FeSe. Reproducida de Ref.[6]. (b) Estructuras magnéticas de α -FeTe (panel superior) y BaFe_2As_2 (panel inferior), las cuales se muestran en la red cuadrada de Fe, reproducidas de la Ref. [92]. (c) Diagrama de fases dependiente de presión en $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$. La figura fue reproducida de la Ref. [89]. (d) Diagrama de fases de $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ con $y \sim 0$ en función de x y temperatura, reproducida de Ref.[93]. 13
- 1.9 Superficie de Fermi y estructura de bandas de FeSe obtenido por cálculos DFT y experimentos de ARPES. (a) y (b) Estructura de bandas y superficie de Fermi calculada en LDA en la Ref. [90]. (c) y (d) experimentos de ARPES, a $T = 30$ K. (e) Diagrama de bandas esquemático alrededor del punto M por debajo y encima de la transición de fases estructural T_s . Las curvas azul y roja indican respectivamente los orbitales d_{yz} y d_{zx} . Las líneas sólida y discontinua representan la banda de dispersión a lo largo de las direcciones $(0,0) - (\pi,0)$ y $(0,0) - (0,\pi)$. (f) y (g) Comparación de las intensidades ARPES para $T = 30$ y 120 K. (h) Banda de dispersión experimental alrededor del punto a a $T = 30$ K (círculos azules) y 120 K (círculos rojos). Figuras reproducidas de la Ref.[98]. 14
- 1.10 Celda unidad representativa de LaOBiS_2 . Código de colores: Violeta-Bi, Verde-La, Amarillo-S y Rojo-O/F. La figura fue reproducida de la Ref.[125]. 16
- 1.11 a) Diagrama de fase electrónico y la variación de T_c en función de x en $\text{SrO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ junto con la conductividad en el estado normal a 4 K ($>T_c$) en función de x . b) Diagrama de fase del compuesto $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ preparado usando recocido térmico a altas presiones, a 600 °C y 2GPa de presión. c) y d) Diagramas de fases temperatura-presión para $\text{PrO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ y $\text{NdO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ bajo presión. Las figuras fueron reproducidas de las Refs.[103, 125–127]. 17

1.12 a) Estructura de bandas de primeros principios de LaOBiS₂. b) El modelo de 4 orbitales para LaOBiS₂. En (b) la línea discontinua respresenta la energía de Fermi para los dopajes $\delta = 0.25$ y $\delta = 0.50$. Donde δ está definido como el número de electrones dopados por sitio de Bi y satisface que $\delta = x$ es una situación ideal para LaO_{1-x}F_xBiS₂. La figura fue reproducida de la Ref.[108]. 18

1.13 Dependencia de la densidad de estados total de LaO_{1-x}F_xBiS₂ en función del dopaje x . La figura fue reproducida de la Ref.[120] 19

2.1 a) Representación esquemática del defecto no-sustitucional β -Sn, b) Representación esquemática del equivalente sustitucional de 2-sitios para el defecto β -Sn. Círculos azules: átomos de Ge (estructura con la simetría del diamante); Círculos grises: β -Sn (átomo de Sn intersticial localizado en el centro de una divacancia de Ge). t' representa el elemento de matriz de hopping: elemento de matriz que representa la superposición de funciones de onda y por ello representa la probabilidad de transición entre sitios vecinos. t denota el hopping entre los átomos de Sn-virtual en su configuración sustitucional. 26

2.2 Comparación entre los valores para el gap de energía fundamental obtenidos en nuestros cálculos para diferentes valores de concentración de Sn con aquellos reportados experimentalmente, según lo indicado en las referencias incluidas en el gráfico. 35

2.3 $x_\beta = 0$. Densidad de estados de aleación sustitucional Ge_{1-x}Sn_x 37

2.4 $x_\beta = 0$. Dependencia composicional de la densidad de estados total de la aleación sustitucional Ge_{1-x}Sn_x 38

2.5 $x_\beta = 0$. Estructura electrónica para la aleación Ge_{0.78}Sn_{0.22} 39

2.6 a) Efecto de la presencia de los defectos β -Sn sobre la estructura de bandas de Ge_{0.78}Sn_{0.22}: mínimo de la banda de conducción a lo largo del camino dentro de la zona de Brillouin $L - \Gamma - X$ para diferentes concentraciones de defectos β -Sn, los cuales son indicados en la legenda. b) Efecto de la presencia de los defectos β -Sn sobre la densidad de estados total de Ge_{0.78}Sn_{0.22}. $t' = 3$ eV. 41

2.7 Dependencia de la concentración crítica para la metalización con el parámetro de hopping t' para Ge_{0.78}Sn_{0.22}: valor del mínimo de energía en Γ_0 (E_0) en función de la concentración x_β para diferentes valores t' . Aquí: $x_\alpha + x_\beta = 0.22$ 42

2.8 Aleación Ge_{1-x}Sn_x incluyendo β -Sn: dependencia orbital de la densidad de estados total. $x_\alpha = 0.185$ y $x_\beta = 0.035$ 43

2.9	Parámetros de hopping t' en función de la la concentración crítica de metalización: x_c^{II} , para diferentes temperaturas. Recuadro: efecto de la temperatura sobre la proporción relativa de defectos de Sn en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: x_β/x_α , como se obtuvo con el modelo estadístico para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ introducido en las Refs. [31, 32]; y como un resultado, nuestra predicción para la dependencia con temperatura de transición de metalización $x_c^{II}(T)$	44
3.1	Estructura de bandas TB+VCA $E(\vec{k})$ para $\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}$ y Ge puro	50
3.2	Estructura de bandas TB+VCA para aleaciones ternarias con el mismo parámetro del Ge	51
3.3	Densidad de estados total TB+VCA para $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, manteniendo el parámetro de red igual a Ge	52
3.4	Dependencia composicional del gap energía de $\text{Ge}_{1-z}(\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21})_z$, con parámetro de red igual a Ge	53
3.5	Estructura electrónica TB+VCA de aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con composición fija de Ge: $x + y = 0.25$	57
5.1	Modelo efectivo no-correlacionado para ferropnictidos: (a) Bandas efectivas para ferropnictidos, propuestas en Ref.[160]. (b)Densidad de estados correspondiente a las bandas electrónicas no-correlacionadas en ferropnictidos reproducida de Ref.[160]. (c) Topología de la superficie de Fermi característica de los compuestos parentales ($n = 2$). Aquí consideramos la superficie de Fermi grande, es decir, con un átomo de hierro por celda unidad, como en Ref.[160].	71
5.2	Dependencia de la densidad de estados (DOS) total con la repulsión intra-orbitales U , a semi-llenado: $n = 2$, y temperatura: $T = 20$ K.	74
5.3	Dependencia de la DOS total con la interacción Coulombiana inter-orbitales (inter-sitios) V , para un valor fijo $U = 4.5eV$	74
5.4	Densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ (i.e. convolucionada con una resolución experimental para la energía de 30 meV, y multiplicada por la función de Fermi-Dirac $f_{FD}(\omega)$, como en experimentos) en función de la energía ω , para diferentes puntos dentro de la zona de Brillouin (mostrados desplazados verticalmente) a lo largo del camino de simetría desde Γ (curva inferior) hasta X (curva superior). A $T = 20$ K, y $n = 2$ (como en Ref.[194]). Aquí: $U = V = 3.5eV$; $\mu = 0.15eV$. Orden usado para las sumatorias de Chadi-Cohen: $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.	75
5.5	$\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ en función de ω , para diferentes puntos a lo largo del camino Γ -M	76
5.6	Comparación de los efectos de dopaje con electrones y agujeros sobre la densidad espectral $\tilde{A}(k, \omega)$, en los puntos Γ y M	78

5.7	Efecto de a) dopaje con agujeros y b) dopaje con electrones sobre la densidad espectral $\tilde{A}(k, \omega)$, en el punto M	79
5.8	DOS total $A(\omega)$, para diferentes valores de dopaje con agujeros (indicados en la figura) a $T = 20$ K, $U = V = 3.50eV$	80
5.9	Dopaje con electrones vs. dopaje con agujeros. (a) Efecto sobre la DOS total. (b) Corrimiento del potencial químico en función de la densidad de portadores (dopantes), con respecto al compuesto precursor. Para los datos experimentales mostrados, obtenidos a partir de los datos reportados para el corrimiento de los niveles del núcleo $\Delta\mu_{CLS}$ (triángulos sólidos) y los corrimientos de la banda de valencia $\Delta\mu_{VBS}$ (círculos sólidos), la densidad de portadores está dada como $x/2$ (por Fe): ya sea para $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ o $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, respectivamente para dopaje con electrones o agujeros. Otros parámetros como en Fig. 5.8.	81
5.10	Modelo con dos orbitales correlacionados: evolución de la superficie de Fermi (grande: un átomo de Fe por celda unidad) con dopaje, en $T = 40$ K. Bolsillos de electrones- (línea discontinua) y agujeros (línea sólida), para cinco llenados indicados en la figura ($n = 2$: compuesto parental). Parámetros: $U = V = 3.5eV$, parámetros de enlace fuerte tomados de la Ref.[160].	83
5.11	Dependencia con temperatura de la densidad de estados total $\tilde{A}(\omega)$	84
5.12	Dependencia con temperatura de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en Γ	86
5.13	Dependencia con temperatura de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en M	86
5.14	Dependencia con temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en los puntos de la zona de Brillouin $\vec{k}_1 = (0.55\pi, 0.55\pi)$, $\vec{k}_2 = (0.6\pi, 0.6\pi)$, y $\vec{k}_3 = (0.56\pi, 0.31\pi)$	88
5.15	Parte imaginaria de las dos autoenergías en Γ	90
5.16	Parte imaginaria de las dos autoenergías en X	91
5.17	Parte imaginaria de las dos autoenergías en M	91
5.18	Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en Γ	92
5.19	Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en M	92
5.20	Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$	94
5.21	Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.56\pi, 0.31\pi)$	94
5.22	Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$	94
5.23	Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en Γ	96
5.24	Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en M	96
5.25	Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$	97
5.26	Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(k, \omega)$ en $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$	97
5.27	Peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi	98

- 5.28 Peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi, Z_c , integrado en \vec{k} en función de la interacción U ($V = U$), para temperaturas $T = 40, 60$ y 100 K. El número de puntos \vec{k} de la zona de Brillouin: 528 (correspondiente a un orden de Chadi-Cohen $\nu = 5$). 98
- 6.1 Modelo efectivo no-correlacionado para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$: (a) Bandas efectivas para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, propuestas en Ref.[108]. (b) Densidad de estados correspondiente a las bandas electrónicas no-correlacionadas en BiS_2 reproducida de Ref.[108]. (c) Topología de la superficie de Fermi característica a dopajes bajos. (d) Topología de la superficie de Fermi característica a dopajes altos. 103
- 6.2 a) Densidad de estados total en función de energía, $A(\omega)$ (ω medida con respecto al nivel de Fermi, E_F), para valores diferentes de U (indicados en la Figura), y un valor $V = 0$ fijo; b) $A(\omega)$ para valores diferentes de V (tal como se indica en la Figura), a $U = 1.5\text{eV}$ fijo (excepto para la línea sólida: que muestra el caso sin correlaciones); c) Efecto de las correlaciones sobre la superficie de Fermi: U como se indica en la figura y : $V = U/2$, las etiquetas c y d indican el carácter orbital de cada conjunto de capas de la superficie de Fermi. En esta figura: el llenado de las bandas electrónicas $n = x = 0.46$ y temperatura: $T = 10$ K. Los parámetros de enlace fuerte para el sistema no-interactuante tomados de la Ref. [108]: $t_0 = 2.811$, $t_1 = -0.167$, $t_2 = 0.107$, $t_3 = 0.880$, $t_4 = 0.094$, $t_5 = -0.028$, $t_6 = 0.014$, $t_7 = 0.020$, $t_8 = 0.069$, y en unidades de eV. $\vec{k}_0 = (0.45, 0.45)\pi$ (en eV). Orden para las sumatorias de Chadi-Cohen para la zona de Brillouin: $\nu = 8$. 106
- 6.3 Dependencia del corrimiento del potencial químico con el llenado de bandas electrónicas total ($n = x$): comparación entre datos de fotoemisión de rayos-X suaves a $T = 300$ K en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, [119], predicciones DFT, [120] el modelo de dos orbitales no-interactuante [108] y los resultados incluyendo correlaciones con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden a $T = 300$ K. 107
- 6.4 Renormalización de la estructura de bandas de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ 109
- 6.5 Densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en función de la energía ω , para diferentes puntos de la zona de Brillouin (curvas mostradas están desplazadas verticalmente para mostrar la evolución a lo largo del camino de simetría $X - \Gamma$: a) para el modelo con dos orbitales no-interactuantes [108], b) el presente trabajo: modelo de dos orbitales correlacionados, con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden. Parámetros: $U = 1.5\text{eV} = 2V$, otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$ 111

6.6 Densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en función de la energía ω , para diferentes puntos de la zona de Brillouin (curvas mostradas están desplazadas verticalmente para mostrar la evolución a lo largo del camino de simetría $M - \Gamma$, alrededor \vec{k}_0 : a) para el modelo de dos orbitales no-interactuante[108], b) el presente trabajo: modelo de dos orbitales correlacionados, con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden. Parámetros: $U = 1.5eV = 2V$, otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$ 112

6.7 Efecto de dopaje. (a) Densidad de estados total $A(\omega)$, DOS, para diferentes valores de dopajes con electrones (indicados en la figura) a $T = 10K$. (b) Llenados de las bandas c y d en función del dopaje a $T = 30K$. Recuadro: dependencia del potencial químico con el llenado de bandas total a $T = 30K$. $U = 1.5 eV = 2V$, y otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$ 114

6.8 Dependencia con temperatura para $n = 0.46$. (a) DOS a diferentes temperaturas (como indicado en la figura). Recuadro: amplificación, mostrando la dependencia con temperatura del pico cerca del nivel de Fermi E_F . (b) llenados de las bandas c y d , en función de la temperatura. Parámetros: $U = 1.5 eV = 2V$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto para: $\nu = 9$ 115

6.9 a) Dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en $\vec{k} = X$ (para las temperaturas mostradas en la figura) y b) Dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en $\vec{k}_0 = (0.45\pi, 0.45\pi)$. $U = 1.5 eV$, $V = 0.75$, $n = 0.46$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$ 117

6.10 Peso espectral de $A(\vec{k}, \omega)$ integrado, en $\vec{k} = X$ (las temperaturas son indicadas en la figura). Recuadro: dependencia con temperatura de la energía del máximo del lomo. Resolución en energías experimental usado de 25 meV, $U = 1.5 eV$, $V = 0.75$, $n = 0.30$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$ 118

7.1 (a) Los iones de Fe forman una red cuadrada y la celda unidad cristalografica contiene dos iones de Fe y dos iones de As. Los iones de As están ubicados tanto arriba como debajo del plano formado por el arreglo cuadrado de los iones de Fe. (b) Representación esquemática de los parámetros de hopping del modelo de dos orbitales d_{xz}, d_{xy} sobre la red cuadrada de la Ref.[160]. Los orbitales d_{xz}, d_{xy} son proyectados sobre el plano formado por los iones de Fe. t_1 es un hopping entre orbitales σ más cercanos, y t_2 es un hopping entre orbitales π más cercanos. En el modelo se incluye además hoppings a segundos vecinos: t_4 entre orbitales diferentes y t_3 entre orbitales iguales. La figura fue tomada de la Ref.[160]. 123

- 7.2 $H = 0$: resistividad en el plano ab en función de la temperatura. $\rho_{xx}(T)/\rho_{xx}(150K)$, calculada para diferentes valores de dopajes (indicados en la figura): usando la dependencia con temperatura de los parámetros de red, $a(T)$ y $b(T)$, reportados para FeSe.[243] Además incluimos el resultado obtenido suponiendo una estructura cristalina tetragonal, con parámetro de red constante: $a = b = 3.77\text{\AA}$ (línea con doble puntos y trazos). Curva experimental (línea punteada): monocristal de $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$, reproducida de la Ref.[97]. Recuadro: $\rho_{xx}(T)/\rho_{xx}(150K)$ (línea punteada) experimental, medida para un monocristal de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$, y la curva calculada (línea sólida) para $n = 2.25$. Parámetros del modelo usados: $U = 3$, $t_1 = -1.0$, $t_2 = 1.3$, $t_3 = t_4 = -0.85$. Todas las energías están expresadas en eV. Orden de Chadi-Cohen[241, 242] para las sumatorias sobre la zona de Brillouin: $\nu = 9$ 127
- 7.3 Efecto de un campo magnético paralelo al eje c : dependencia con la temperatura de la resistividad en el plano ab (normalizada al valor $\rho(150K, H = 0)$) para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ ($n = 2.3$) en la figura principal. Resultados experimentales[97] y teóricos para $H = 8$ T, 16 T, tal como se indica en la figura. Otros parámetros igual que en la Figura 7.2. Recuadro: resistividad en el plano ab calculada y experimental[97] (normalizada al valor de $\rho(150K, H = 0)$) de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ para $H = 16$ T. 128
- 7.4 Magnetoresistencia con función del campo H paralelo al eje c : resultados teóricos (líneas) y experimentales (símbolos) para temperaturas $T = 14, 16$, y 50 K, tal como se indican en la figura. Los datos experimentales correspondiente a $T = 14$ K fueron tomados de la Ref.[97]. Parámetros del modelo: $U = 3$ eV, $n = 2.3$ y otros parámetros iguales que en la Figura 7.2. 129
- 7.5 Dependencia con la temperatura del coeficiente Hall a $H = 16$ T. Comparación entre: nuestros resultados experimentales para $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ (puntos), y dos cálculos teóricos: el presente tratamiento analítico (línea sólida) para el modelo de dos orbitales correlacionados ($U = 3\text{eV}$, $n = 2.25$, otros parámetros igual que la Figura 7.2), y el modelo fenomenológico con dos portadores no-correlacionados: Ec.7.15 (línea puntos-trazos). Una flecha indica la temperatura crítica de la muestra a $H = 0$. El recuadro muestra el efecto de la temperatura sobre la diferencia ($n_c - n_d$) entre los llenados parciales de las bandas efectivas en nuestro modelo con dos orbitales correlacionados. 130

7.6 $H = 0$, efecto de la deformación de la red δ sobre la estructura electrónica. (a) Estructura de bandas para el modelo con dos orbitales correlacionados en la aproximación Hartree-Fock mostrada en la zona de Brillouin grande (unfolded), [160] es decir, un átomo de Fe por celda unidad, a $\delta = 0$ (línea discontinua) y $\delta = 0.002$ (línea sólida). $T = 10K$, $n_c = 1.87$ y $n_d = 0.43$. Recuadro: amplificación cerca del punto $\vec{k}_0 = (\pi, \pi)$, el cual corresponde al centro de la zona de Brillouin Γ en la zona de Brillouin pequeña (folded) BZ, es decir con dos átomos de Fe por celda unidad. (b) Dependencia con la temperatura de la separación de las bandas en dos puntos de la zona de Brillouin: denotados como Γ y M en la zona de Brillouin pequeña. Concretamente: dependencia con la temperatura de la separación de las bandas calculada en Γ , y para comparación incluimos los datos de ARPES correspondientes a Γ y M . Recuadro: dependencia con la temperatura del parámetro de deformación obtenido usando los parámetros de red reportados en la Ref.[243]. 131

B.1 Puntos especiales de Chadi-Cohen para la primera zona de Brillouin de una red cuadrada 156

Capítulo 1

Introducción general

En este capítulo haremos una introducción a los distintos materiales que hemos estudiado en este trabajo de tesis. Nuestra intención es brindar un marco adecuado para la discusión del trabajo original que realizamos, expuesto en los siguientes capítulos.

1.1 Aleaciones semiconductoras del grupo IV

Aleaciones binarias $Ge_{1-x}Sn_x$.

La integración en la optoelectrónica de gran escala actual se encuentra limitada por la limitación del Si para emitir luz eficientemente, debido a que el Si es un semiconductor con un gap de energía fundamental indirecto. Entre los elementos del grupo IV, el Ge es considerado como un importante material para reemplazar al Si en aplicaciones semiconductoras.[1] Comparado con Si, el Ge posee una mayor movilidad de portadores libres y una menor temperatura de activación de dopantes,[2] lo cual lo hace un material atractivo para futuros transistores de efecto de campo.[3, 4] Recientemente, las aleaciones binarias $Ge_{1-x}Sn_x$ han atraído una considerable atención, debido a que éstas se convierten en un semiconductor con brecha de energía directa para concentraciones de Sn del 6-10%, sin presiones mecánicas externas. La ajustabilidad de la brecha de energía fundamental en $Ge_{1-x}Sn_x$, convierte a estas aleaciones en materiales muy interesantes para posibles aplicaciones en tecnológicas de luz infrarroja, particularmente para concentraciones pequeñas de Sn ($x < 0.20$).[15] Teóricamente, se ha predicho que aplicar presión sobre $Ge_{1-x}Sn_x$ ($x < 0.10$) podría mejorar la movilidad de agujeros y electrones, lo cual hace de estas aleaciones interesantes para circuitos integrados de alta-velocidad.[16]

En el campo de la integración del Ge en la fotónica basada en Si se han alcanzado grandes avances en los últimos años, por ejemplo, recientemente se reportaron observaciones de emisiones de una brecha de energía directa en foto-diodos hetero-junturas p-i-n de Ge sobre un sustrato basado en Si, operado bajo polarización directa.[17] Las aleaciones $Ge_{1-x}Sn_x$ fueron

recientemente aplicadas en fotodetectores infrarrojos,[18–20] un esquema de éstos se muestra en la Figura 1.1. Más recientemente en el año 2015, se reportó una emisión láser en un dispositivo fabricado a partir de aleaciones del grupo IV GeSn sin la aplicación de tensiones mecánicas.[20] Los autores en la Ref.[20] reportaron un considerable mejoramiento de la fotolumiscencia que aparece a partir de la transición de gap indirecto a directo en el sistema.

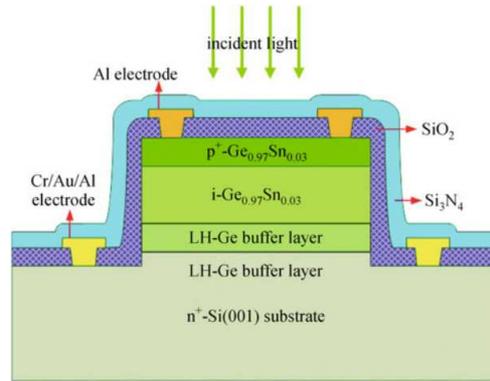


Figura 1.1: Vista de la sección transversal de un detector de $\text{Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$. La figura fue reproducida de la Ref. [21].

Históricamente, los estudios experimentales en aleaciones semiconductoras del grupo IV habían sido ocultos por un largo tiempo debido principalmente a problemas con la preparación de las muestras. En particular, cuando las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ son preparadas, la distribución de los átomos de Sn en la red de Ge es gobernada generalmente por la termodinámica: es decir, que dependiendo de las condiciones de crecimiento, los átomos de Sn pueden incorporarse aleatoriamente en la red de Ge, formar una super-red regular, o agruparse en pequeños racimos. Experimentalmente, las aleaciones $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ pueden ser usadas como sustratos, o también como el material activo. Por debajo de los 13°C el Sn existe en la fase α -Sn (estaño gris) con una estructura cristalina tipo diamante, por encima de los 13°C el Sn experimenta una transición de fase al β -Sn (estaño blanco), la cual es una fase metálica con una estructura tetragonal. En este contexto, muchos experimentos han mostrado que el mayor problema con la incorporación de Sn en la red de Ge, es la gran diferencia de tamaños entre los radios atómicos entre el Sn y Ge: $r_{\text{Ge}} < r_{\text{Sn}}$ (alrededor de $\sim 17\%$) y la inestabilidad de la estructura cúbica tipo de diamante del α -Sn por encima de los 13°C . [22, 23] A pesar de estos problemas, aleaciones de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ han sido crecidas con éxito con técnicas sofisticadas como crecimiento epitaxial por haces moleculares (o MBE, por sus siglas en inglés)[24] y deposición química de vapor (o CVD, por sus siglas en inglés), [22] y una luminiscencia de la brecha de energía directa mejorada hasta los 8% de Sn. [25, 26] A concentraciones mayores de Sn, surgen varias limitaciones debido a la baja solubilidad del Sn en el cristal de Ge, la cual es menor que un 1%. Por lo tanto, la

calidad de los materiales obtenidos es cuestionable dada la clara tendencia de los átomos de Sn de segregarse hacia la superficie de las muestras.

Con respecto a las mediciones experimentales de las propiedades electrónicas y ópticas de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, podemos mencionar el trabajo pionero en esta área de He y Atwater.[15] En este trabajo, a través de experimentos de absorción óptica en películas delgadas de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ se observó una transición hacia una brecha de energía de carácter directo de $0.35 \text{ eV} < \Delta E_{\Gamma} < 0.80 \text{ eV}$ para $0 < x < 0.15$. Estas observaciones fueron posteriormente confirmadas en otros trabajos experimentales por D'Costa *et al.*[22] y Pérez Ladrón de Guevara.[27] A partir de cálculos de primeros principios,[28] fue predicha una menor concentración crítica para la transición indirecta-directa, de aproximadamente $x = 0.06$. [1] En el año 2013, Ryu *et al.*[29] reportaron experimentos de fotoluminiscencia en función de temperatura en películas delgadas Ge/Si y $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$, los experimentos indicaron una posible transición de brecha de energía indirecta a directa a concentración de Sn $x \sim 0.06$, en acuerdo en cálculos basados en teoría de funcional densidad (DFT).[28] Mas reciente en el año 2014, fue estudiada la transición en la brecha de energía indirecta-directa en función de la concentración total de Sn en películas delgadas $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, con y sin tensiones aplicadas.[30] En este trabajo, empleando el método de superceldas y aproximación de cristal virtual (VCA) en la aproximación de densidad local (LDA), por un lado, fue encontrado que dicha transición podría ocurrir para $x = 0.045$ cuando se aplica una tensión del 2%, lo cual corresponde a un incremento de 2% de la constante de red (sobre el plano) con respecto a la constante de red de Ge volumétrico. Por otro lado, esta concentración crítica se incrementa a 10% cuando la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ es directamente crecida epitaxialmente sobre Ge(100).

En un trabajo previo, Ventura *et al.*[31, 32] estudiaron diferentes tipos de defectos no-sustitucionales de Sn en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Ventura *et al.*[31, 32] encontraron que además de los defectos sustitucionales α -Sn, los defectos no-sustitucionales β -Sn serían los mas relevantes, en estos defectos β -Sn un átomo de Sn ocuparía el centro de una divacancia en la red de Ge. Ventura *et al.*, concluyeron que en el régimen de bajas de concentraciones de Sn, se favorece la formación de una aleación homogénea de GeSn con todos los átomos de Sn incorporados solamente en sitios sustitucionales, sin embargo, para altas concentraciones de Sn se favorece la formación de clusters de Sn metálico, dando como resultado una aleación inhomogénea. En el año 2010, fue confirmada experimentalmente esta predicción.[33] En estos experimentos se estableció que a pesar de que la mayoría de los átomos de Sn se incorporan sustitucionalmente en la red de Ge (α -Sn), una segunda fracción significativa corresponde a lo que ellos llamaron defecto complejo Sn-vacancia (β -Sn). Cabe destacar que la existencia de dichos defectos β -Sn había sido confirmado muchos años antes por medio de experimentos de efecto Mössbauer.[34]

Aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. La aleación $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ fue propuesta en 1991 por Soref y Perry.[35] La interpolación de las estructuras de banda elemental Si, Ge, y α -Sn

llevó a predicciones interesantes para el compuesto ternario, pero la verificación experimental resultó difícil porque los tres materiales elementales crecen epitaxialmente en condiciones muy diferentes. Así, $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ planteó como reto la síntesis de estos materiales con la identificación de un régimen de crecimiento compatible para los tres elementos. Poco progreso se alcanzó durante toda una década, hasta que fue reportado el crecimiento de GeSiSn en 2003 por Bauer *et al.*[36], aquí los autores reportaron el crecimiento de películas de GeSiSn con un espesor considerable, las cuales fueron crecidas sobre sustratos de Si que a su vez estaban depositados sobre GeSn , a través de CVD de SiGeH_6 y SnD_4 . Una ventaja fundamental de un enfoque químico es que ofrece varias fuentes alternativas para la entrega de los tres constituyentes, y éstos pueden ser seleccionados de tal manera que su reactividad se optimiza para lograr las composiciones ternarias deseadas. Para este propósito, una extensa familia de hidruros grupo IV ya está disponible. Entre éstos, además de SiGeH_6 y SnD_4 - Si_4H_{10} , Si_3H_8 , Ge_3H_8 , Ge_2H_6 , SnCl_4 se han utilizado para el depósito de capas GeSiSn intrínsecas y dopadas en sustratos de GeSn y Si/Ge , así como directamente sobre sustratos de Si. Es así como en los últimos años, grandes avances en técnicas MBE han contribuido a tener en la actualidad un mejor conocimiento de las propiedades de materiales semiconductores del grupo III-IV-V y de sus aleaciones.[38–40] En la industria de semiconductores moderna se requiere de materiales con una prescripción precisa de tanto sus parámetros de red así como también de sus gaps de energía, lo cual ha motivado el estudio de aleaciones semiconductoras ternarias y cuaternarias con la finalidad de poder ajustar a estos en forma simultánea e independiente.[38–41]

La aleación $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ posee dos grados de libertad composicionales que hacen posible desacoplar la constante de red promedio de su estructura electrónica, una hazaña que no se puede lograr con aleaciones binarias. Esto es muy importante para las aplicaciones, tales como la energía fotovoltaica multijunturas, que requieren el ajuste de la brecha de energía diferentes materiales preservando al mismo tiempo una constante de red común. Por otra parte, dependiendo de la relación Si/Sn el material tiene brechas de energía y constantes de red por encima y por debajo de las de Ge, y por lo tanto representa un revestimiento/material de barrera ideales en heteroestructuras con capas activas de Ge.

Las celdas solares con mayor eficiencia que se encuentran actualmente en producción usan triples junturas del tipo Ge/GaAs/GaInP (lattice-matched) crecidas sobre sustratos de Ge (ver Figura 1.2). A pesar de que con estas últimas se puede alcanzar una eficiencia máxima de 39% cuando se usan además concentradores solares (a 500 suns),[42] se ha probado que con la incorporación de una cuarta juntura se podría mejorar aún más este valor en la eficiencia.[41] El material del cual estaría conformada esta cuarta juntura debe cumplir ciertos requerimientos, por ejemplo ésta debe poseer el mismo parámetro de red del sustrato, es decir que este caso debe ser del mismo parámetro de red del Ge, y además poseer un gap de ~ 1 eV (ver Figura 1.2). Sin embargo, antes de los recientes avances que hacen posible el crecimiento de dispositivos de alta

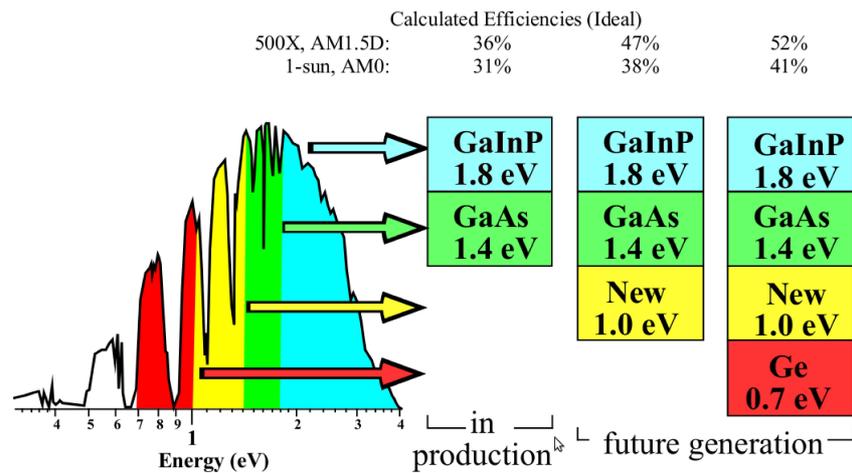


Figura 1.2: Representación esquemática de las eficiencias proyectadas para las celdas solares multijunturas que se producen en la actualidad. La figura fue reproducida de la fuente: <http://www.nrel.gov/>

calidad basados en aleaciones del tipo GeSn y GeSnSi crecidas sobre sustratos de Ge, no habían sido encontrados materiales que cumplieran con los requerimientos antes mencionados.[35, 36, 38, 43–46] La aparición de las aleaciones $Ge_{1-x-y}Sn_xSi_y$ ofrece la oportunidad de incorporarla como una cuarta juntura en celdas solares, ya que éstas dan la ventaja de posibilitar la obtención de un amplio rango de gaps de energía, mientras que se puede mantener constante el parámetro de red igual al de Ge. Además, estos materiales pueden ser crecidos directamente sobre un sustrato de Ge a un bajo costo. Experimentalmente se ha mostrado una completa disociación entre el parámetro de red y la estructura de bandas en aleaciones $Ge_{1-x-y}Sn_xSi_y$, [44, 45] y ha sido sugerido que estas aleaciones, con igual parámetro de red que el Ge, podrían poseer un gap de energía en el rango de 0.8-1.4 eV. [45] Recientemente, la fabricación de dispositivos prototipos basados en plataformas de aleaciones del grupo IV fue reportada. [47] En particular, fueron fabricados fotodiodos de GeSnSi sobre sustratos de Ge(100) compatibles con las arquitecturas actuales usadas en celdas multijunturas, así como también se fabricó un dispositivo similar sobre sustratos de Si(100). Este último exhibe una calidad cristalina menor, como resultado del desajuste de la red (mismatch), pero si a pesar de esto se lograra mejorar su rendimiento fotovoltaico, podrían asegurarse grandes reducciones de costos. Mediciones de respuesta óptica en aleaciones ternarias libres de defectos de $Ge_{1-x-y}Sn_xSi_y$ con parámetro de red ajustado al sustrato de Ge(001), confirmaron que estas poseen un borde absorción directo entre 0.88 y 0.98 eV, para concentraciones pequeñas de Si ($x \leq 0.2$) y Sn ($y \leq 0.05$). Además, se midió la dependencia con composición del gap directo, en la cual se evidenció una importante desviación de la linealidad (bowing). A pesar de las grandes diferencias de tamaño atómico entre los componentes de la aleación ternaria, no se encontró ningún deterioro drástico de

las características I-V o de las características ópticas de los diodos cuando se aumentó la concentración total de Ge, para concentraciones de Si y Sn pequeñas, lo que indica que la aleación ternaria de SiGeSn se comporta como una aleación convencional y que podría ser incorporada en dispositivos ya en funcionamiento.[48] Además, mediciones de eficiencia cuántica dan valores de al menos 76 % en los dispositivos crecidos sobre Ge.[47]

1.2 Superconductores basados en hierro

En el año 2008, el descubrimiento de superconductividad en $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, con temperatura de transición $T_c = 26$ K a $x \gtrsim 0.05$ de dopaje,[5] despertó gran interés en el estudio tanto teórico como experimental de esta nueva familia de materiales, llamados superconductores basados en hierro. Los compuestos denotados como la familia 1111, por ejemplo LaOFeAs , sirvieron de punto de partida y fueron seguidos rápidamente por el descubrimiento de propiedades electrónicas similares en una serie de otra familia de superconductores basados en hierro. Los denominados compuestos 122, como por ejemplo $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, con $T_c = 38$ K en su dopaje óptimo: $x = 0.4$,[49–51] y XFe_2As_2 ($X = \text{K}, \text{Cs}, \text{Sr}$) fueron sintetizados luego, con la ventaja de facilitar la obtención de monocristales relativamente grandes. En los compuestos mencionados anteriormente, la superconductividad sólo aparece cuando el compuesto parental es dopado sea con electrones o agujeros. Sin embargo, también se han encontrado superconductores basados en hierro estequiométricos, por ejemplo: KFe_2As_2 con $T_c = 3.8$ K,[52] en los cuales el efecto de dopaje químico es reforzar la superconductividad. Por otro lado, algunos compuestos parentales de la familia 122 se hacen superconductores cuando se les aplica presión, por ejemplo: se ha alcanzado una T_c máxima de 29 K en CaFe_2As_2 . [53, 54]

En los superconductores de hierro el compuesto parental se ha definido con el hierro en un estado de valencia 2^+ , es decir, tiene 6 electrones en los orbitales $3d$. En poco tiempo se han encontrado muchos otros superconductores basados en hierro, los cuales comparten ciertas características: todos ellos incluyen capas bidimensionales con una red cuadrada formada por un arreglo de iones de Fe, de manera tal que en la actualidad los superconductores basados en hierro son clasificados de acuerdo a su estructura cristalina de la siguiente manera: los compuestos 11 (sin As: por ejemplo FeSe), 111 (por ejemplo LiFeAs), 1111 (por ejemplo LaFeAsO), 122 (por ejemplo BaFe_2As_2), y 32522 ($\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$) (ver Figura 1.3).[55, 56] Una gran cantidad de esfuerzo teórico y experimental se ha realizado para estudiar estas familias de compuestos, lo cual queda evidenciado por mas de 15000 artículos publicados desde su descubrimiento en el año 2008, de acuerdo con la últimas revisiones, ver por ejemplo [8, 57–59] y las referencias contenidas en éstos.

El diagrama de fases de los superconductores de hierro se ha estudiado aplicando presión y mediante sustituciones químicas en los compuestos parentales: dopando con electrones, agujeros

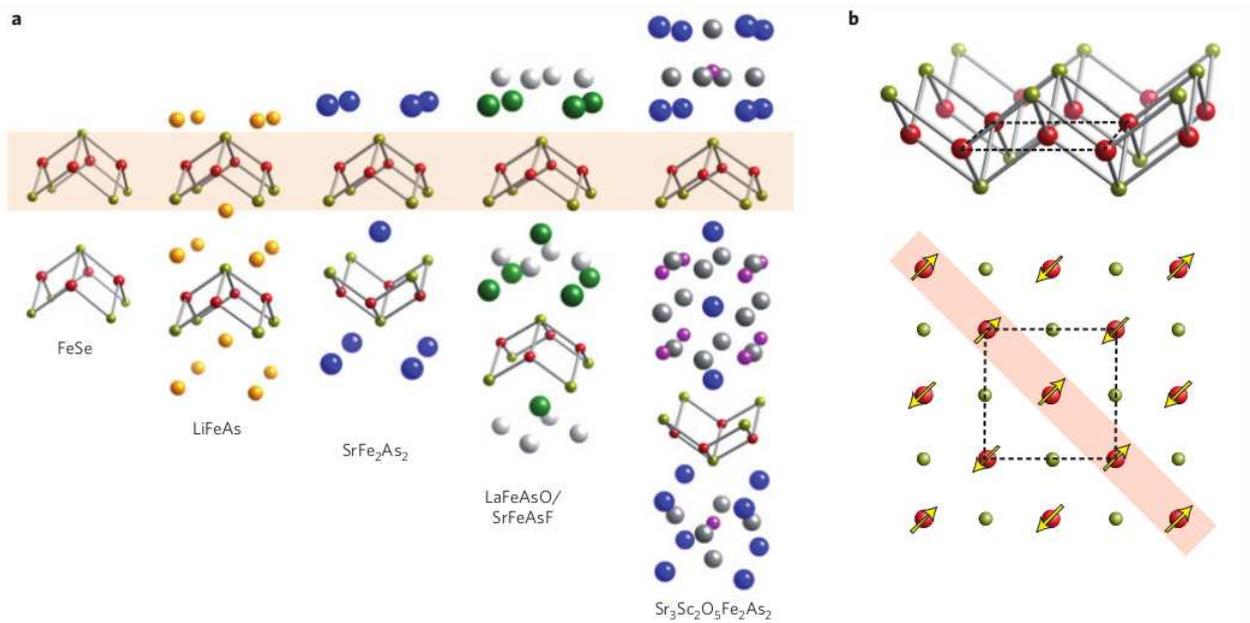


Figura 1.3: Estructuras cristalografica (a) y magnética (b) de los superconductores basados en hierro. La figura fue reproducida de la Ref.[55].

o con sustituciones isoelectrónicas. Sustituir átomos de Fe por Co es una forma habitual de dopar electrones en la familia 122. Para dopar con agujeros se sustituye el átomo alcalinotérreo (At = Ba, Sr, Ca) por un alcalino A = K, Na, Cs, Rb. En la familia 1111 es más habitual dopar mediante sustituciones en posiciones cristalinas fuera de la capa de FeAs.

La mayoría de los compuestos parentales de FeAs son antiferromagnéticos con orden columnar: los momentos magnéticos del plano se ordenan de forma ferromagnética a lo largo de una de las direcciones Fe-Fe, y antiferromagnética a lo largo de la otra, ver Figura 1.3(b). La transición magnética va precedida o coincide con una transición estructural que transforma la simetría tetragonal en una ortorrómbica. Al aplicar presión, dopar con electrones o agujeros, o sustituir el As por P (dopaje isoelectrónico) se destruye el antiferromagnetismo y aparece la superconductividad que presenta una temperatura crítica máxima a un dopaje óptimo. Al contrario que los cupratos, los compuestos parentales no son aislantes sino metálicos. Existen indicios en algunos materiales de una segunda fase magnética y de la presencia de dos domos superconductores en vez de uno. En algunos materiales hay evidencias de la existencia de una transición de fase cuántica.

Actualmente, es reconocido que las propiedades del estado normal de los superconductores basados en hierro pueden ser bien descripto a través de cálculos de primeros principios como los que se basan en DFT, en los cuales se ha indicado que las excitaciones de baja energía se deben principalmente a los electrones en los orbitales $3d$ del hierro. Antes de la detección ex-

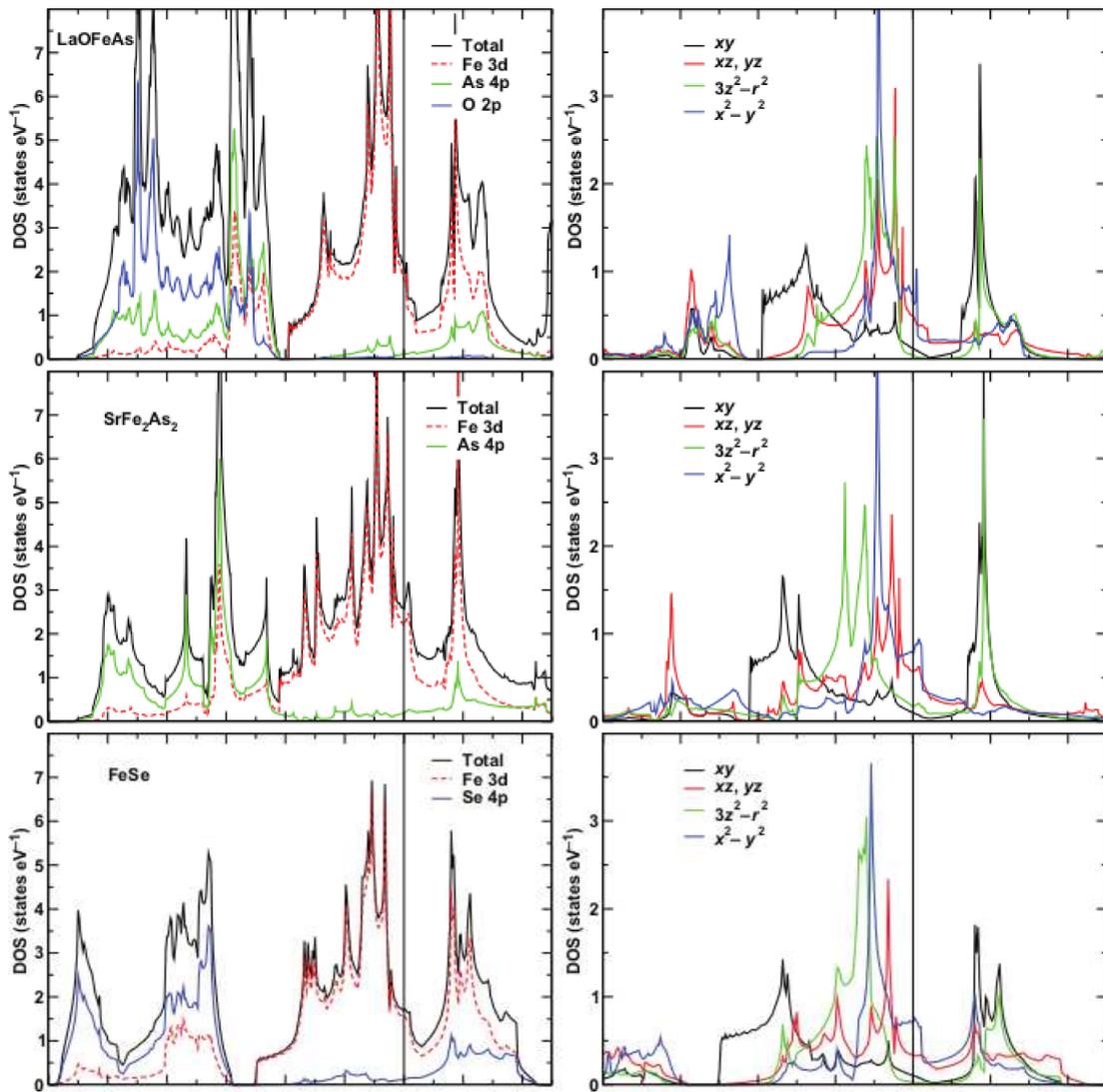


Figura 1.4: Comparación entre la densidad de estados total y las densidades de estados parciales por celda y resuelta por orbitales $3d$ de Fe de un número representativo de miembros de la familia de superconductores basados en hierro. LaOFeAs: 1111; SrFe₂As₂ : 122; FeSe: 11. Las figuras fueron reproducidas de la Ref.[74].

perimental de la superconductividad por debajo de $T_c = 4$ K en el compuesto de la familia 1111 LaOFeP, primero fue predicha por cálculos DFT.[60] En particular, para el compuesto LaOFeP se midió una $T_c \sim 3.2K$.[61] Simultáneamente, se llevaron a cabo diversos trabajos teóricos basados en DFT para el compuesto LaOFeAs.[62–66] Los trabajos anteriores coincidieron en los siguientes aspectos: se encontró que cerca del nivel de Fermi, la estructura electrónica de los superconductores basados en hierro es universal y que en las cercanías del nivel de Fermi (E_F) están presentes principalmente los estados $3d$ del hierro, concretamente en el rango de energías $-2 \text{ eV} \leq E_F \leq 2 \text{ eV}$ [62] (ver Figuras 1.4 y 1.5). Los cálculos DFT en la aproximación de

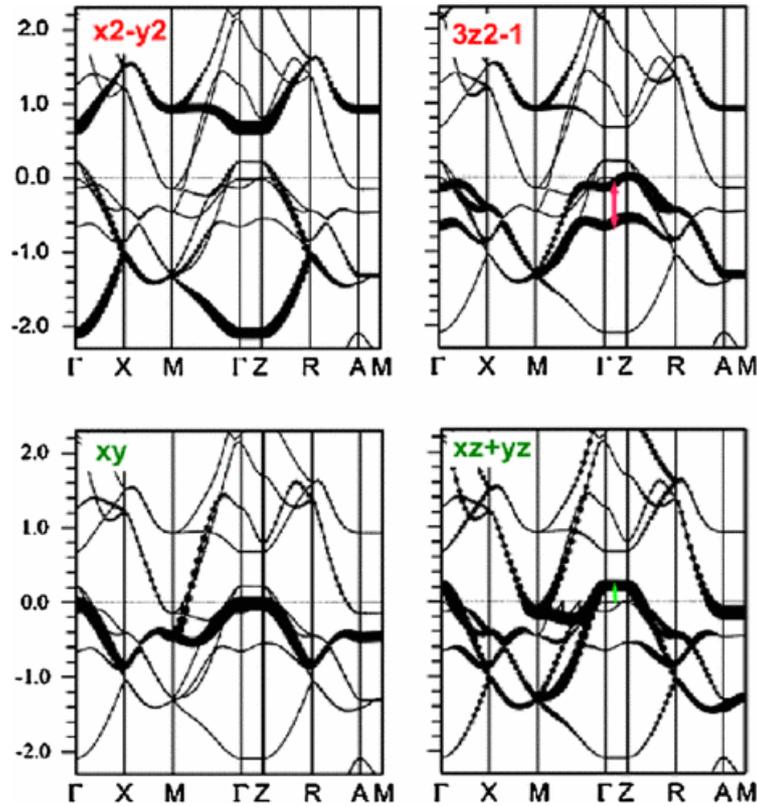


Figura 1.5: Estructura de bandas para LaOFeAs con las contribuciones parciales de las bandas d de Fe. Las flechas indican el desdoblamiento de las bandas inducido por la elongación o contracción de los tetraedros de FeAs. La Figura fue extraída de la Ref.[75].

densidad local (LDA) dan un valor para densidad de estados en el nivel de Fermi, $N(E_F) = 2.62$ eV^{-1} por formula unidad y ambos espines.[62] Una región amplia por debajo de los estados $3d$ del Fe es llenada por estados p del As y del O. Los estados vinculados a los átomos de La se ubican en la región por encima del nivel de Fermi. La topología de la superficie de Fermi y la estructura de bandas son similares en las familias de superconductores basados en hierro 11, 111, 122, 1111.[67–71] Aunque DFT da buenos resultados para los compuestos parentales, el acuerdo de DFT con los resultados experimentales de ARPES es menor, cuando se estudian a los compuestos dopados[64] donde se han encontrado cambios inesperados en la topología de la superficie de Fermi en función de la temperatura y el dopaje.[72, 73]

Otro aspecto importante en el estudio de la estructura electrónica de materiales correlacionados es su dimensionalidad, esto es, la presencia o ausencia de bandas de dispersión a lo largo de la dirección k_z en la zona de Brillouin (BZ). Algunos superconductores de alta temperatura crítica poseen una estructura electrónica tridimensional (3D) (por ejemplo MgB_2 [76]) y otros como los cupratos muestran una naturaleza bidimensional (2D).[77] De hecho, la T_c más alta fue encontrada en los cupratos (esto es, T_c entre $\sim 150 - 180$ K en el compuesto HgBa-

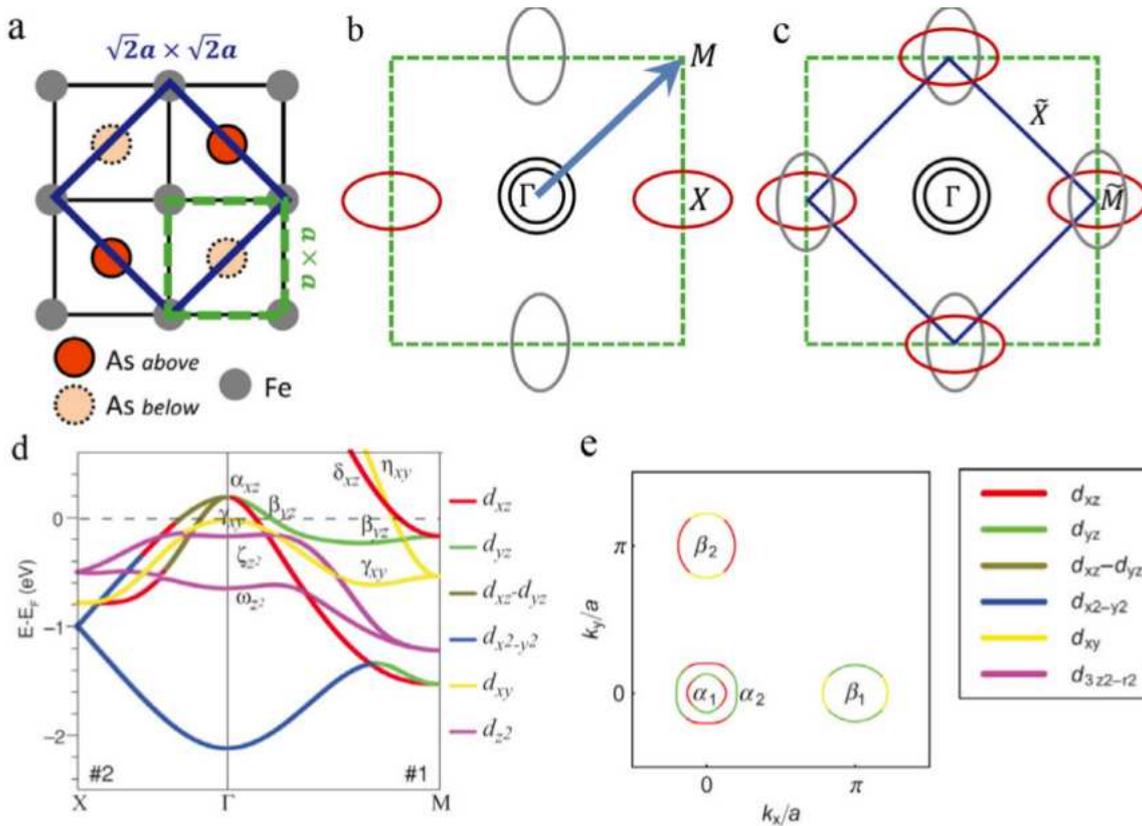


Figura 1.6: Zonas de Brillouin de los superconductores basados en hierro con uno y dos átomos de Fe por celda unidad y los orbitales relacionados a la estructura electrónica. (a) Red cristalina de FeAs indicando a los As por debajo y por encima del plano de Fe. Cuadrado con línea discontinua verde y cuadrado con línea sólida azul representan respectivamente la celda unidad con 1 y 2 Fe. (b) Superficie de Fermi esquemática en la zona de Brillouin con 1 Fe por celda unidad cuyos bordes se indican con un cuadrado con línea discontinua verde. La flecha indica un vector de plegado para transformar la zona de 1-Fe a la zona con 2-Fe. (c) Superficies de Fermi en la zona plegada cuyos bordes se muestran con un cuadrado con línea azul sólida. En este caso, el tamaño de la primera zona de Brillouin es la mitad del tamaño de la zona con 1 Fe. Reproducido de la Ref. [81]. (d) Carácter orbital de las bandas típico en los ferropnictidos. (e) Superficie de Fermi del modelo de 5 bandas para el compuesto no dopado.[82].

CaCuO bajo presión[78]), lo cual podría indicar que una estructura electrónica bidimensional sería la más favorable para la superconductividad de T_c alta. Predicciones teóricas mostraron que los compuestos 1111 consisten de dos cilindros cuasi-2D en el centro de la zona de Brillouin (Γ) y un bolsillo de agujeros masivo en el punto Z . [62, 79] Este bolsillo de agujeros 3D tiene una dispersión finita a lo largo de la dirección Γ - Z y está localizado particularmente en el punto Z , lo cual sugiere en total una naturaleza cuasi-bidimensional de la estructura electrónica. Este

comportamiento de la superficie de Fermi fue confirmado por experimentos de ARPES y oscilaciones cuánticas.[80] Por otro lado, en el caso de los compuestos 122, observaciones vinculadas a la dimensionalidad de la estructura electrónica revelaron un comportamiento bastante diferente, en particular, mostraron una naturaleza mas tridimensional de la estructura electrónica en los compuestos BaFe_2As_2 dopados con electrones,[84, 85] mientras que en los compuestos dopados con agujeros se encontró una estructura electrónica cuasi-2D.[86] En la Figura 1.6, mostramos de forma esquemática la superficie de Fermi que es común en los compuestos de la familia de los superconductores basados en Fe. Además, Lui *et al.*,[87] mostraron una transformación de la estructura electrónica de una cuasi-2D a una mas 3D en función de la temperatura, pasando de una fase tetragonal a temperaturas altas a una fase ortorrómbica a temperaturas bajas en el compuesto padre CaFe_2As_2 . En la Figura 1.7, mostramos una selección de diagramas de fase para los compuestos 122 de la familia de superconductores basados en hierro.

Calcogenuros de hierro: FeSe. Recientemente, los superconductores calcogenuros de hierro FeSe, los llamados familia “11”, han atraído gran interés debido a su estructura cristalina: siendo ésta mas simple que la de los ferropnictidos. Además de su estructura cristalina simple exhiben propiedades físicas particulares. Desde el primer reporte de superconductividad con temperatura crítica $T_c = 8\text{K}$ para la fase tipo PbO $\alpha\text{-FeSe}_{0.88}$ por Hsu *et al.*,[6] una T_c de 37 K fue alcanzada al aplicar una presión de 8.9GPa.[89] Los compuestos FeSe poseen una estructura de bandas similar a la de los ferropnictidos.[8, 90] Se reportó que los compuestos con deficiencia de Se, FeSe_{1-x} , exhiben anomalías relacionadas a ondas de densidad de espín (SDW) y orden magnético a temperaturas cercanas a los 100 K.[91] Por otro lado, en la Ref.[94] se reportó que FeSe exhibe superconductividad en un rango limitado de estequiometrías, $\text{Fe}_{1.01\pm 0.02}\text{Se}$, sin ningún orden magnético. En la Figura 1.8, mostramos la estructura cristalina, estructura magnética y diagrama de fases de $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ y el diagrama de fases del sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, los cuales son representativos de la familia de los calcogenuros de hierro.

El compuesto puro $\beta\text{-FeSe}$ experimenta una transición de fase estructural, pasando de una fase ortorrómbica a bajas temperaturas a una fase tetragonal a $T_s \sim 90\text{K}$, sin estar acompañada de una onda de densidad de espín, y además el compuesto exhibe superconductividad por debajo de $T_c = 8.87\text{K}$. Experimentos de ARPES en $\beta\text{-FeSe}$ revelaron un cambio significativo en la estructura electrónica cuando se pasa a través de la transición de fase estructural (ver Figura 1.2).[95] Recientemente, se afirmó[96] que los cambios observados en la estructura electrónica no podrían ser explicados por pequeñas distorsiones de la estructura cristalina, cuestión que abordaremos en este trabajo de tesis.

Recientemente, Amigó *et al.*[97] reportaron que se requiere la consideración de efectos multibandas para describir el magnetotransporte medido experimentalmente en monocristales de $\beta\text{-FeSe}$ ($\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$). Concretamente, en el estado normal por debajo de 90 K, encontraron una magnetoresistencia positiva fuertemente anisotrópica, la cual se hace despreciable por encima

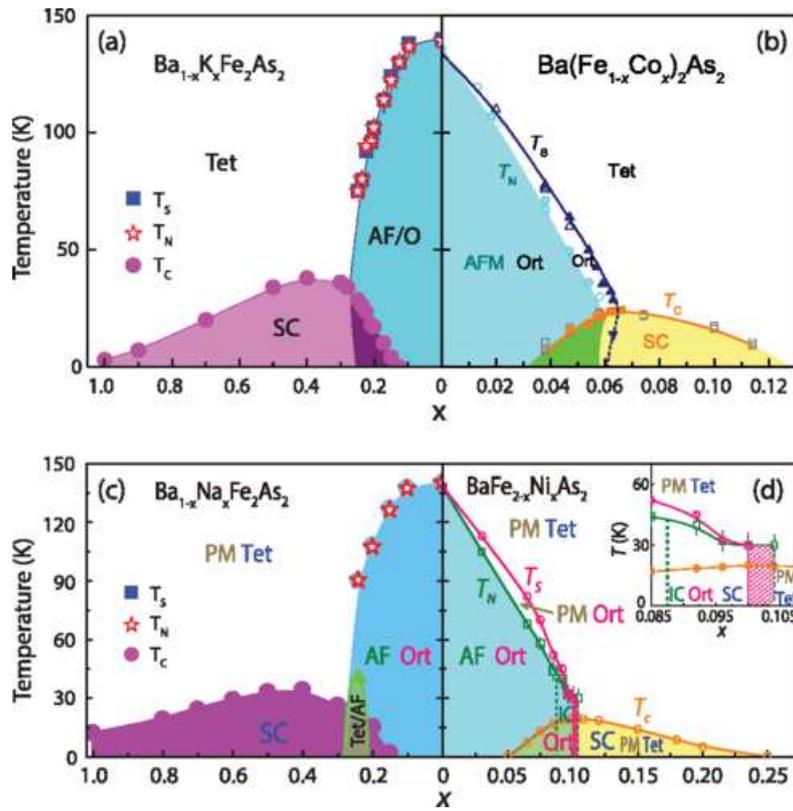


Figura 1.7: Diagramas de fase estructural y magnético del compuesto $BaFe_2As_2$ dopado con agujeros y con electrones. (a) Transiciones de fases estructural y magnética en el compuesto dopado con agujeros $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, determinado por experimentos de difracción de neutrones en polvos. (b) Diagrama de fases de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ determinado experimentos de difracción de rayos-X y neutrones. (c) Diagrama de fases estructural y magnético del compuesto dopado con agujeros $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ determinado por experimentos de difracción de neutrones. (d) Diagrama de fases similar para el compuesto dopado con electrones $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$. Las figuras fueron reproducidas de la Ref.[88].

de tal temperatura. Curiosamente, los resultados para la magnetoresistencia y el campo crítico superior pudieron ser entendidos en el contexto de un modelo fenomenológico con dos bandas sin correlaciones. Además, un estudio reciente usando campos magnéticos ultra-altos[99] reportó que el magnetotransporte en FeSe se origina de una superficie de Fermi pequeña multibandas con distintas movilidades para los portadores.

Recientemente se han realizado experimentos con una sola monocapa o varias capas de FeSe sobre un sustrato, como titanato de estroncio ($SrTiO_3$). Las propiedades observadas dependen del número de capas de FeSe y del sustrato. En algunos casos no se observa superconductividad. En otros se han medido temperaturas críticas muy superiores a las del compuesto FeSe, que incluso sugieren la existencia de superconductividad por encima de 100 K, es decir,

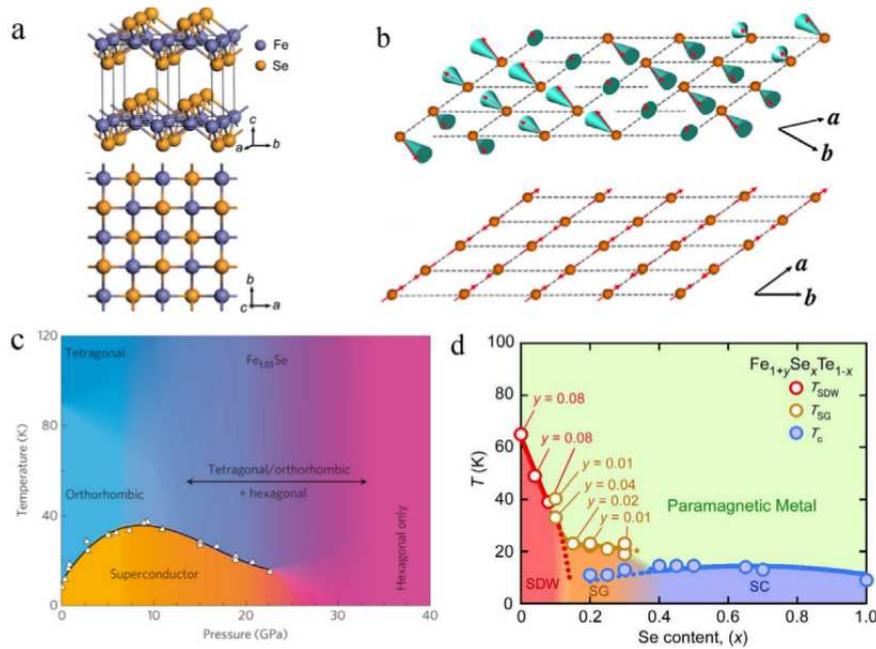


Figura 1.8: Estructura cristalina, estructura magnética y diagrama de fases de $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ y el diagrama de fases del sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ (a) Estructura cristalina esquemática de β -FeSe. Reproducida de Ref.[6]. (b) Estructuras magnéticas de α -FeTe (panel superior) y BaFe_2As_2 (panel inferior), las cuales se muestran en la red cuadrada de Fe, reproducidas de la Ref. [92]. (c) Diagrama de fases dependiente de presión en $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$. La figura fue reproducida de la Ref. [89]. (d) Diagrama de fases de $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ con $y \sim 0$ en función de x y temperatura, reproducida de Ref.[93].

a temperaturas superiores a la del nitrógeno líquido.

Las propiedades electrónicas que se observan en las diferentes familias a una temperatura entre la transición estructural y la magnética son muy anisótropas en el plano, estas respuestas anisótropas en el plano podrán ser evidencia de un estado nemático.[95] Un estado nemático es una forma de orden que rompe la simetría rotacional sin cambiar la simetría traslacional de la red.[96] La transición a este estado nemático que rompe la simetría de la red parece tener origen electrónico por lo que ha despertado un gran interés para el entendimiento de la superconductividad de alta temperatura crítica.

Correlaciones electrónicas en los superconductores basados en hierro. La razón fundamental por la que los superconductores de hierro han despertado tanto interés a nivel mundial es claramente el origen de la superconductividad de alta temperatura en estos sistemas. No sólo por el conocimiento que nos aporta sobre estos materiales sino también porque podría abrir la puerta a encontrar nuevos superconductores con mayores temperaturas críticas y a entender los cupratos. La clave para entender la superconductividad y el resto de las

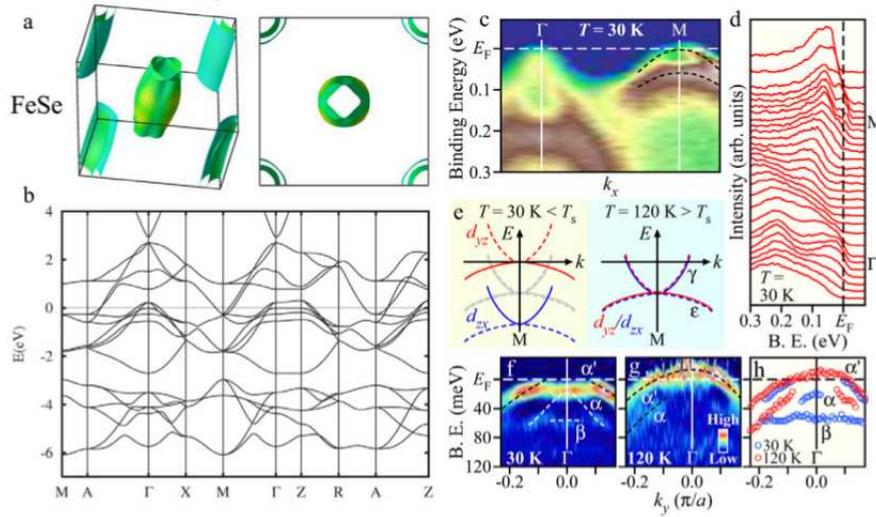


Figura 1.9: Superficie de Fermi y estructura de bandas de FeSe obtenido por cálculos DFT y experimentos de ARPES. (a) y (b) Estructura de bandas y superficie de Fermi calculada en LDA en la Ref. [90]. (c) y (d) experimentos de ARPES, a $T = 30$ K. (e) Diagrama de bandas esquemático alrededor del punto M por debajo y encima de la transición de fases estructural T_s . Las curvas azul y roja indican respectivamente los orbitales d_{yz} y d_{zx} . Las líneas sólida y discontinua representan la banda de dispersión a lo largo de las direcciones $(0, 0) - (\pi, 0)$ y $(0, 0) - (0, \pi)$. (f) y (g) Comparación de las intensidades ARPES para $T = 30$ y 120 K. (h) Banda de dispersión experimental alrededor del punto α a $T = 30$ K (círculos azules) y 120 K (círculos rojos). Figuras reproducidas de la Ref.[98].

propiedades de estos sistemas está en la naturaleza de las correlaciones electrónicas. Al contrario que en los cupratos, los compuestos parentales de los superconductores de hierro no son aislantes de Mott, el papel del dopaje electrónico está menos claro y el magnetismo desaparece al aplicar presión. Esto ha hecho que se ponga en duda la intensidad de las correlaciones en estos materiales. La variedad de diagramas de fase observados es además mayor que en el caso de los cupratos.

Algunos investigadores consideran que los electrones pueden considerarse débilmente correlacionados y que sus propiedades magnéticas, nemáticas y superconductoras están fundamentalmente controladas por la superficie de Fermi. En el lado opuesto, otros investigadores piensan que para describir las inestabilidades del sistema hay que describir los electrones como si estuvieran localizados. Una tercera corriente considera que los electrones que pertenecen a unos orbitales están más localizados que otros. Los cálculos más realistas apuntan a un grado de correlación intermedio, diferente para orbitales distintos, que depende de la familia y del dopaje electrónico y conectan la física de los superconductores de hierro con los aislantes de

Mott dopados, y por tanto con los cupratos.

La pieza clave en la descripción de los superconductores de hierro, que los diferencia de los cupratos, es su carácter multi-orbital. Mientras que los cupratos suelen describirse con modelos de un solo orbital, para describir los superconductores de hierro hay que incluir cinco orbitales. Además de la posibilidad de que diferentes orbitales tengan grados de correlación diferentes, se ha visto que es necesario revisar nuestra comprensión de las correlaciones en los sistemas multi-orbitales. Además de determinar la naturaleza de las correlaciones, el grado de libertad orbital puede jugar un papel importante en la transición nemática. El origen de esta transición, orbital o magnético, es uno de los temas que más interés despierta. Que ambos grados de libertad estén acoplados dificulta su entendimiento.

1.3 Superconductores basados en BiS₂

En el año 2012, Mizuguchi *et al.*,[7] descubrieron una nueva familia de superconductores laminares que presentan una estructura cristalina similar a la de los cupratos superconductores y los ferropnictidos (ver Figura 1.3), actualmente se les conoce como los superconductores basados en BiS₂. Desde ese entonces, se han realizado una cantidad considerable de estudios tanto teóricos como experimentales con la finalidad de establecer las propiedades básicas de estos materiales nuevos, con especial énfasis en la determinación de los mecanismos que dan lugar a la superconductividad en estos compuestos.[100, 224] Hasta la fecha, han sido descubiertos once compuestos en esta familia,[100, 224] y la temperatura crítica superconductor (T_c) más alta que se ha reportado es de 10.6 K, en el compuesto LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ bajo una presión aplicada de 2 GPa.[7] La estructura cristalina de los superconductores basados en BiS₂ está constituida por planos consecutivos de BiS₂ y capas de bloqueo. Los planos de conducción pueden ser vistos como un arreglo cuadrado de átomos de Bi, donde cada Bi tiene unida una base de dos átomos de S.[7, 100, 224] La misma estructura cristalina se encontró en LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂,[101] en este compuesto las capas superconductoras de BiSe₂ alternadas y capas de bloqueo de LaO layers, con una temperatura crítica mas baja T_c ~ 2.6 K.

Para los materiales superconductores pertenecientes a la familia BiS₂ descubiertos, la superconductividad surge a partir de un estado normal metálico,[102, 103] mientras que los compuestos parentales son aislantes de bandas. De hecho, el compuesto LaO_{1-x}F_xBiS₂ pasa de ser un aislante de bandas a $x = 0$ a un metal por medio de sustitución química: específicamente bajo dopaje con electrones.[7, 102, 103] Al contrario de los ferropnictidos,[104] en los compuestos parentales LnOBiS₂ (Ln= La, Ce, Pr, Nd) no han sido reportadas transiciones de fases magnéticas ni estructurales, lo cual indica que el magnetismo podría ser de menor relevancia para la superconductividad en los compuestos basados en BiS₂, como si pasa en los ferropnictidos.[105] Recientemente, fue reportada la coexistencia de superconductividad y ferro-

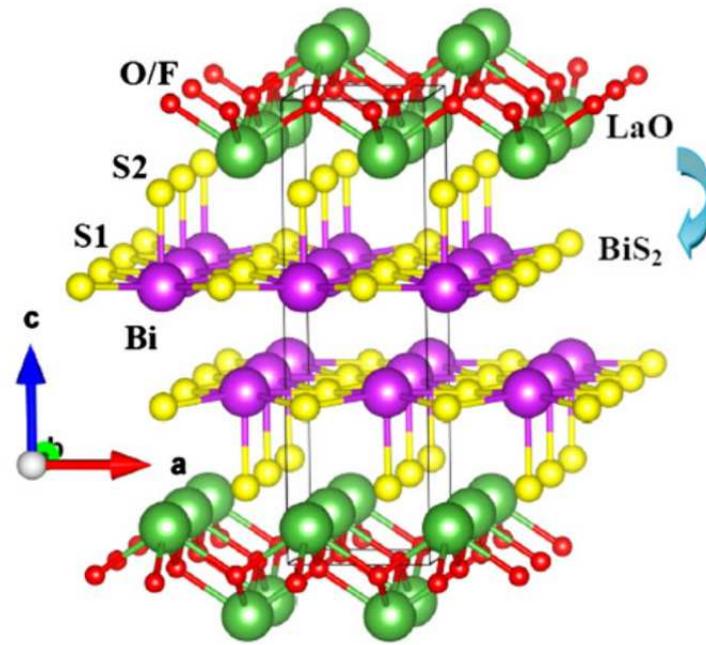


Figura 1.10: Celda unidad representativa de LaOBiS_2 . Código de colores: Violeta-Bi, Verde-La, Amarillo-S y Rojo-O/F. La figura fue reproducida de la Ref.[125].

magnetismo en el compuesto $\text{Ce}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ con $x > 0.4$, mientras que para $x < 0.4$ se observó un comportamiento paramagnético.[106] Aún más reciente, un análisis comparando el crecimiento y la caracterización de monocristales de LnOBiS_2 [107] resaltó el hecho que podrían existir diferencias considerables entre la composición nominal de F (y) y la composición analítica obtenida de la caracterización. Por ejemplo, para monocristales de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, a una composición nominal: $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$, le corresponde un valor para la composición analítica: $y = 0.23, 0.37, 0.43, 0.45$, respectivamente.[107] En la Figura 1.11 mostramos una selección de diagramas de fases medidos experimentalmente en diferentes compuestos de la familia de superconductores basados en BiS_2 .

Un número considerable de cálculos de estructura electrónica usando métodos basados en DFT han sido reportados,[108–117] en particular para el compuesto $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ y su compuesto parental. Las características encontradas en la estructura electrónica se pueden resumir de la siguiente forma: las bandas de valencia se extienden desde -6 hasta 0 eV (debajo del nivel de Fermi) y están constituidas por los estados p de los átomos de O y S, mientras que las bandas relacionadas con los estados $\text{La-}f, \text{La-}d$ se encuentran unos 4 eV por encima del nivel de Fermi (E_F), y las bandas de conducción están dominadas por los estados electrónicos $\text{Bi-}p$ y $\text{S-}p$.[102] En el año 2012, basados en cálculos DFT, un modelo mínimo con dos orbitales para los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ fue propuesto por H. Usui *et al.*[108] con el cual se predijo un cambio

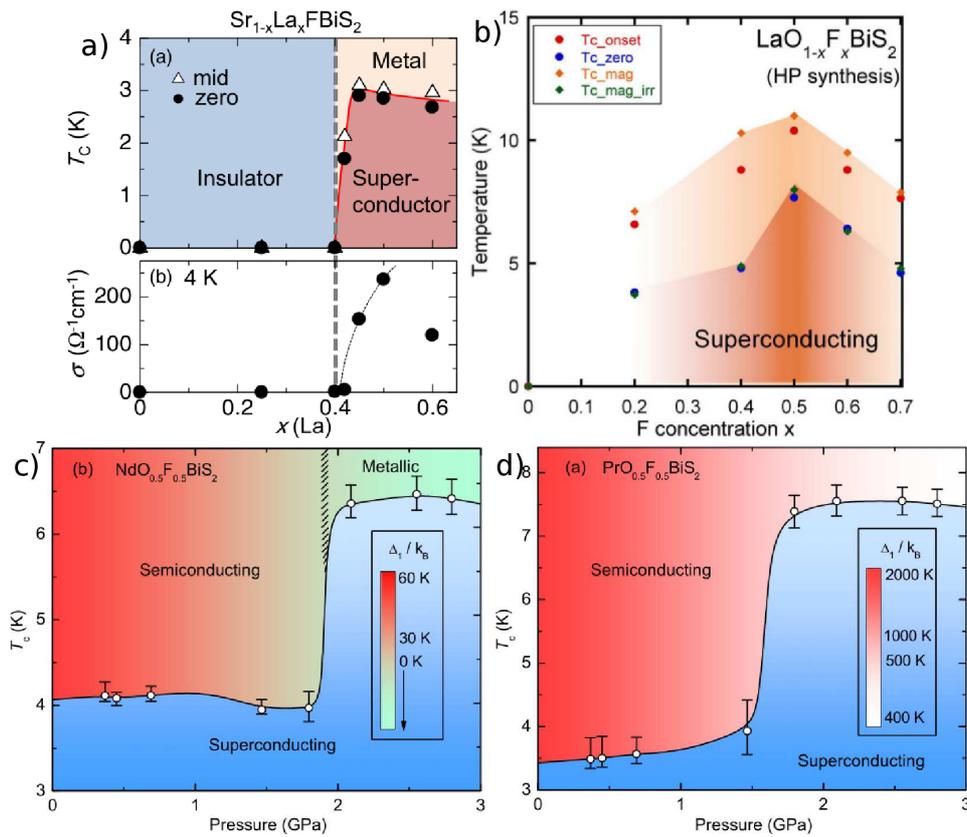


Figura 1.11: a) Diagrama de fases del compuesto LaO_{1-x}F_xBiS₂ preparado usando recocido térmico a altas presiones, a 600 °C y 2GPa de presión. b) y c) Diagramas de fases temperatura-presión para PrO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ y NdO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ bajo presión. d) Diagrama de fase electrónico y la variación de T_c en función de x en SrO_{1-x}F_xBiS₂ junto con la conductividad en el estado normal a 4 K (>T_c) en función de x. Las figuras fueron reproducidas de las Refs.[103, 125–127].

en la topología de la superficie de Fermi (FS) cuando se incrementa el dopaje con electrones. Dicho cambio topológico de la FS fue confirmado recientemente por experimentos de ARPES en LaO_{0.54}F_{0.46}BiS₂. [118] Además, Usui *et al.* [108] sugirieron la presencia de nesting en la FS con un vector de onda $\vec{k} = (\pi, \pi, 0)$ a $x \sim 0.5$, lo cual fue justificado por la naturaleza cuasi-unidimensional de las bandas de conducción. En la Figura 1.12 mostramos la estructura de bandas DFT y el modelo de cuatro orbitales efectivos para LaOBiS₂, tomados de la Ref. [108].

En el año 2014, se empleó la técnica de espectroscopía de fotoemisión de rayos-X suaves para la banda de valencia y niveles del núcleo (SX PES) [119] para investigar la estructura electrónica de LaO_{1-x}F_xBiS₂ ($x = 0, 0.3, 0.5$), la cual se encontró que era consistente con predicciones de cálculos DFT, incluyendo la dependencia con dopaje de la estructura electrónica. [102, 109, 120] En la Figura 1.13 mostramos la dependencia de la densidad de estados total con dopaje predicha con DFT [120] para LaO_{1-x}F_xBiS₂. Sin embargo, se encontró una diferencia entre la forma e

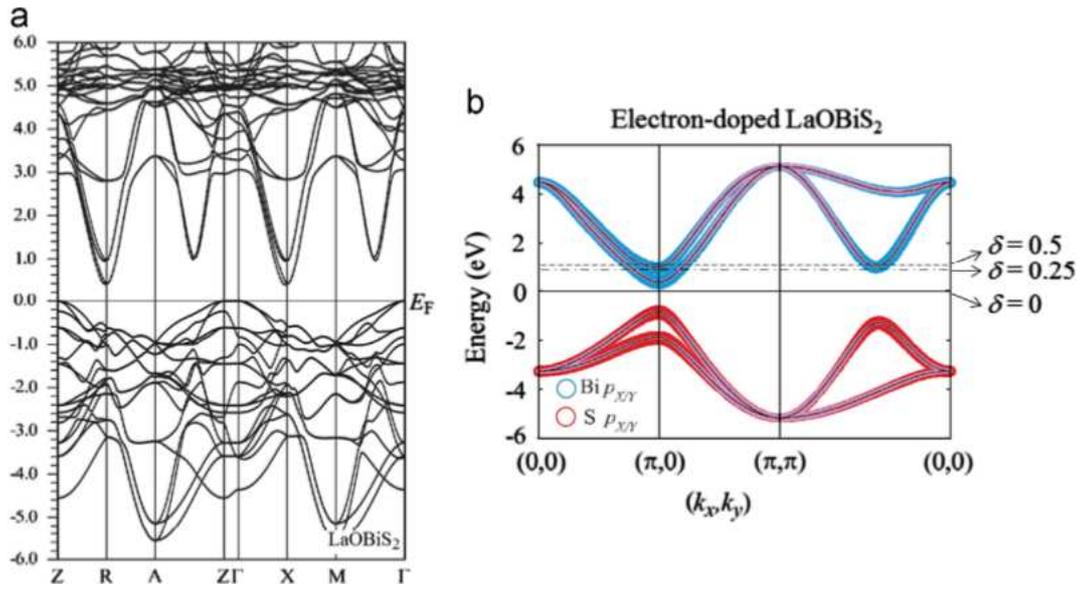


Figura 1.12: a) Estructura de bandas de primeros principios de LaOBiS₂. b) El modelo de 4 orbitales para LaOBiS₂. En (b) la línea discontinua representa la energía de Fermi para los dopajes $\delta = 0.25$ y $\delta = 0.50$. Donde δ está definido como el número de electrones dopados por sitio de Bi y satisface que $\delta = x$ es una situación ideal para LaO_{1-x}F_xBiS₂. La figura fue reproducida de la Ref.[108].

intensidad espectral de los estados cercanos a E_F observados experimentalmente y aquellos obtenidos a través del cálculo teórico.[102, 109, 120] Basados en los corrimientos de las bandas de valencia observados, fue predicho que a medida que se incrementa el dopaje (x) entre 0 y 0.5, se obtendría un corrimiento tipo banda rígida de toda la estructura electrónica hacia energías de enlace mayores, una cantidad de aproximadamente 0.3 eV, un valor que es mucho mas bajo que el esperado por los cálculos DFT.[120] Recientemente, se investigó la estructura electrónica del superconductor casi óptimamente dopado LaO_{0.54}F_{0.46}BiS₂, a través de experimentos de ARPES,[118] en los cuales se encontraron efectos de correlaciones electrónicas relativamente débiles y una influencia marcada del acoplamiento espín-órbita en los planos de BiS₂. Además, se encontró una distribución de intensidades tipo cuadrada, centrada en el centro de la zona de Brillouin (Γ), consistente con la predicción del modelo con dos bandas efectivas de Usui *et al.*[108] (notar que en el modelo mínimo se consideran sólo la bandas que cruzan el nivel de Fermi en Fig. 1.12(b)), indicando que la superficie de Fermi estaba cerca de una transición topológica.

En la literatura reciente, hemos encontrado otros estudios teóricos que se han enfocado en el estudio de las correlaciones electrón-electrón y la posibilidad de superconductividad no-convencional en los compuestos basados en BiS₂. [116, 117, 121–123] En este contexto, la su-

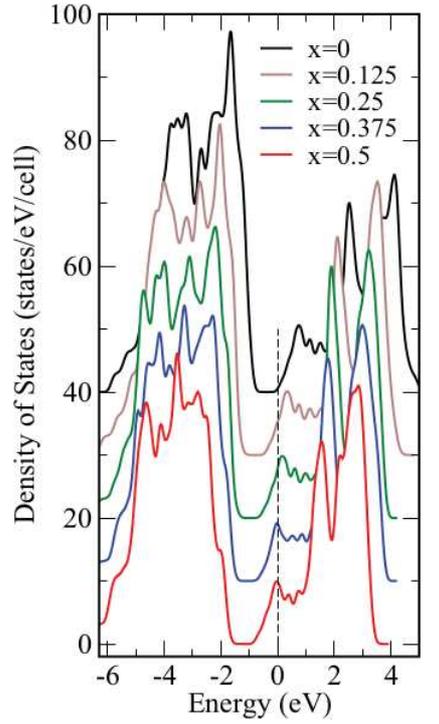


Figura 1.13: Dependencia de la densidad de estados total de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ en función del dopaje x . La figura fue reproducida de la Ref.[120]

perconductividad fue investigada por Zhou *et al.*[117] usando un modelo microscópico para LaOBiS_2 incluyendo las dos bandas efectivas propuestas por Usui *et al.*[108] y una repulsión Coulombiana local intra-orbital U . Concretamente, los autores estudiaron las excitaciones de espín en el estado superconductor calculando la susceptibilidad de espín en la aproximación de fases al azar (RPA), y tres simetrías de apareamiento potenciales fueron analizadas (onda d , s y p), en un escenario con correlaciones electrónicas débiles: $U \sim 0.8 - 2.5$ eV. Con la inclusión de una repulsión Coulombiana local inter-orbitales, así como también acoplamiento de Hund al modelo con dos orbitales efectivos, Martins *et al.*[121] investigaron las propiedades de apareamiento superconductor en los compuestos basados en BiS_2 . A través de un análisis RPA multiorbitales en el régimen de acoplamiento débil, encontraron una clara relación entre el cuasi-nesting en la superficie de Fermi, las fluctuaciones de espín y la superconductividad,[121] prediciendo que mediciones de las simetrías de apareamiento podrían contener una mezcla de simetrías A_{1g} y B_{2g} , además sugiriendo $U \sim 1.08 - 1.8$ eV. En la Ref.[124] fue investigada la simetría de apareamiento de los compuestos BiS_2 usando el modelo con dos orbitales efectivos de la Ref.[108] suponiendo que las correlaciones electrón-electrón son relevantes. En el mismo trabajo,[124] se supuso que el apareamiento superconductor de corto alcance nace de un acoplamiento de intercambio antiferromagnético de corto alcance, encontrando que la simetría

de apareamiento tipo onda s extendida es siempre mas favorable que un apareamiento tipo onda d . Desde el punto de vista teórico, las propiedades espectrales del estado normal usando el modelo con dos bandas efectivas de la Ref.[108], no había sido estudiado para el momento en el cual decidimos abordar el problema.

A pesar de los resultados mencionados en el párrafo anterior, en algunos estudios se ha enfatizado la importancia de las correlaciones electrónicas y la posibilidad de superconductividad no-convencional en compuestos basados en BiS_2 . [116, 117, 121–123] Usando el modelo de dos bandas efectivas de Usui *et al.*[108], se han estudiado las interacciones de apareamiento mediadas por fluctuaciones de espín/carga en la aproximación RPA,[117, 121] de los cuales se ha propuesto un apareamiento tipo onda s o d . [121] Sin embargo, estudios teóricos de las propiedades de estado normal no han sido reportados.

Parte I: Aleaciones semiconductoras del grupo IV

Capítulo 2

Estructura electrónica de aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

2.1 Introducción

En este capítulo presentaremos los resultados de nuestro estudio de la estructura electrónica de aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, incluyendo tanto defectos sustitucionales de Sn (α -Sn), así como también defectos no-sustitucionales complejos de Sn (β -Sn). La novedad de nuestro trabajo reside en el hecho de que cálculos de primeros principios con los que se cuenta en la actualidad, pueden incluir defectos no-sustitucionales individuales, tales como intersticiales, pero no se cuenta como metodologías que permitan el tratamiento de un problema como el de defectos no-sustitucionales complejos formados por más de una componente. Un ejemplo de éstos es el que estudiamos: una impureza intersticial unida a una divacancia, tal como el caso de los defectos “ β -Sn” en Ge. Para incluir la presencia de defectos no-sustitucionales complejos en el cálculo de estructura electrónica para el problema multi-orbital representado por la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, hemos extendido el formalismo TB+VCA (Tight-Binding + Virtual Crystal Approximation) propuesto en el año 1987 por Jenkins y Dow [10] para el estudio de la aleación puramente sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, empleando una base de 20 orbitales de enlace fuerte (Tight-binding, TB) sp^3s^* para los elementos del grupo IV, combinado con la aproximación de cristal virtual (VCA) para el tratamiento del desorden sustitucional (en el Apéndice A se describe el método TB+VCA de Jenkins y Dow). Como describiremos a continuación nuestra aproximación se basa en representar el defecto complejo no-sustitucional en términos de un sistema equivalente con átomos efectivos, cuyas características determinamos por medio de un cálculo detallado de funciones de Green.[128]

2.2 Incorporación de defectos no-sustitucionales complejos β -Sn en el cálculo de estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Tal como indican recientes evidencias experimentales[33] y las predicciones teóricas,[31] en la dinámica de formación de la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, los átomos de Sn se incorporan a la red de Ge con dos tipos de coordinación: como defectos sustitucionales (α -Sn), con coordinación tetraédrica, y también como defectos no-sustitucionales (β -Sn), con coordinación octaédrica: donde un átomo de Sn ocupa el centro de una divacancia de Ge. En el trabajo teórico de C. I. Ventura, J. D. Fuhr y R. A. Barrio,[31] se hizo un estudio de primeros principios de defectos locales, y se determinó la concentración crítica de Sn en Ge, a partir de la cual se favorecía la formación de β -Sn. Este defecto no-sustitucional degrada las muestras y limita el rango de aplicaciones tecnológicas. A concentraciones mayores de Sn, surgen varias limitaciones debido a la baja solubilidad del Sn en el cristal de Ge, la cual es menor que un 1%. Por lo tanto, la calidad de los materiales obtenidos es cuestionable dada la clara tendencia de los Sn a segregarse hacia la superficie de las muestras. Además en la Ref.[31] se presentaron cálculos de estructura electrónica para la aleación sustitucional: con el método TB+VCA de Jenkins y Dow[10] y empleando el código numérico FPLO-5 del grupo del IFW(Dresden), el cual combina un cálculo de primeros principios para la estructura de bandas con un tratamiento del desorden diagonal y no-diagonal en la aproximación de potencial coherente (CPA) implementada por Blackmann, Esterling, y Berk.[129]

Los cálculos de estructura electrónica previos tomaron en consideración únicamente la existencia de desorden sustitucional (α -Sn). Con las recientes evidencias que demuestran la formación de defectos no-sustitucionales β -Sn en la aleación, resulta interesante analizar su efecto sobre la estructura electrónica. Desde el punto de vista teórico, la inclusión de los defectos no-sustitucionales complejos en un cálculo de estructura electrónica representa un desafío interesante, porque las técnicas analíticas usuales para sistemas desordenados, están planteadas para el caso de defectos sustitucionales, y tampoco existen métodos de primeros principios disponibles. En este sentido nuestra propuesta constituye un primer aporte para la inclusión de defectos no-sustitucionales complejos en el cálculo de propiedades electrónicas de aleaciones.

Al formarse defectos no-sustitucionales β -Sn en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ nuevas complicaciones surgen para el problema en estudio, ya que la simetría de éstos cambia respecto al caso sustitucional, cambiando el número de coordinación del átomo de Sn intersticial incorporado en la red de Ge. Al cambiar la simetría local alrededor de los átomos de Sn, los orbitales atómicos del Sn se hibridizan de una manera diferente: en el caso de un átomo β -Sn, este establece 6 enlaces covalentes con 6 átomos de Ge alrededor, en lugar de la coordinación tetraédrica de

α -Sn sustitucional en la red de Ge, y los orbitales que se forman combinan electrones de la capa d , dando como resultado el tipo de orbital híbrido sp^3d^2 . Entonces, más allá del cambio de simetría local y de coordinación que involucran los defectos no-sustitucionales β -Sn, otra complicación importante al incluirlos es la naturaleza multi-orbital del problema.

Así, con la finalidad de incluir a los defectos β -Sn en el cálculo de estructura electrónica, y como primera aproximación a este problema complicado, planteamos, por un lado, un modelo que traduce un defecto β -Sn no-sustitucional real, con simetría octaédrica (coordinación 6), a un problema efectivo: el equivalente sustitucional del defecto no-sustitucional representado por un par de sitios de la red de Ge con átomos efectivos, restituyendo al problema la simetría tetraédrica (con coordinación 4). Luego, pensamos al sistema completo como una aleación binaria sustitucional efectiva conformada por dos componentes: una, descrita por la aleación sustitucional de Ge + (α -Sn), y la otra componente corresponde a los defectos β -Sn representados por su equivalente sustitucional. A partir de ambas componentes, calculamos la estructura electrónica de la aleación efectiva en términos de una extensión de la aproximación de cristal virtual (VCA).[10]

A continuación presentaremos algunos detalles sobre el modelo sustitucional efectivo propuesto para describir a los defectos β -Sn.[128] Tal como se muestra en forma esquemática en la Figura 2.1, hemos descrito al defecto no-sustitucional β -Sn (con energía $E_{\beta\text{-Sn}}^\gamma$, donde γ representa cada uno de los orbitales de la base, $\gamma = s, p, s^*$, en su coordinación original), a través de un par de sitios sustitucionales vecinos, ocupados por átomos efectivos idénticos con orbitales de energía E_1^γ . La equivalencia del defecto no-sustitucional con su respectivo sustitucional la hemos realizado estableciendo las siguientes condiciones:

1. estudiamos la equivalencia del problema para cada uno de los orbitales γ por separado, suponiendo por simplicidad que la misma relación de equivalencia será válida para todos los orbitales,
2. consideramos que solo “hopping” entre orbitales γ del mismo tipo son relevantes;
3. pediremos además que las funciones de Green locales en ambos problemas (con diferentes simetrías) sean iguales.

Para describir el par de sitios sustitucional equivalente a β -Sn de la manera mas simple posible, hemos analizado dos soluciones al problema, suponiendo respectivamente que:

1. $t = 0$: el hopping intra-racimo, denotado por t , es nulo o bien
2. $t = t'$: que el hopping intra-racimo es diferente de cero e igual al hopping t' entre el defecto y el resto de la red (ver Figura 2.1).

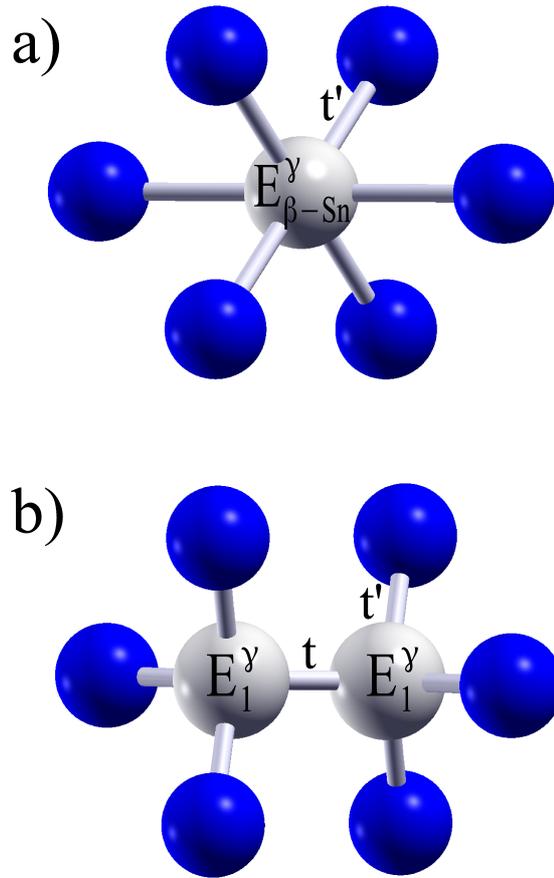


Figura 2.1: **a)** Representación esquemática del defecto no-sustitucional β -Sn, **b)** Representación esquemática del equivalente sustitucional de 2-sitios para el defecto β -Sn. Círculos azules: átomos de Ge (estructura con la simetría del diamante); Círculos grises: β -Sn (átomo de Sn intersticial localizado en el centro de una divacancia de Ge). t' representa el elemento de matriz de hopping: elemento de matriz que representa la superposición de funciones de onda y por ello representa la probabilidad de transición entre sitios vecinos. t denota el hopping entre los átomos de Sn-virtual en su configuración sustitucional.

Para determinar la función de Green en cada una de las configuraciones mostradas en la Figura 2.1, usamos las ecuaciones de movimiento de cada sistema: considerando primero el caso de Figura 2.1(a): un átomo de Sn rodeado por 6 átomos de Ge, para un orbital individual y 6 enlaces a Ge vecinos con energía de hopping denotada por t' .

Consideremos primero el caso de la configuración β -real; acá tenemos un defecto β , rodeado por seis átomos de Ge, consideramos que el defecto se conecta con cada uno de estos con una energía de hopping denotada por t' , llamaremos $G_{00}(\omega)$ a la función de Green local en el sitio del defecto, y la función de Green a primeros vecinos como $G_{0-Ge}(\omega)$; las ecuaciones de movimientos para este caso son:

$$(\omega - E_{\beta\text{Sn}}^\gamma)G_{00}(\omega) = 1 + 6t'G_{0-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.1)$$

$$(\omega - E'_{\text{Ge}})G_{0-\text{Ge}}(\omega) = t'G_{00}(\omega) + \Sigma(\vec{k}, \omega)G_{0-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.2)$$

donde, $\Sigma(\vec{k}, \omega)$, representa la autoenergía: que en nuestro caso calcularemos en la aproximación de cristal virtual, en la cual es independiente de \vec{k} . De las ecuaciones 2.1 y 2.2, obtenemos la expresión correspondiente a la función de Green local en el sitio del defecto:

$$(\omega - E_{\beta\text{Sn}}^\gamma)G_{00}(\omega) = 1 + \frac{6t'^2 G_{00}(\omega)}{\omega - E'_{\text{Ge}} - \Sigma} \quad (2.3)$$

escrito en otra manera:

$$G_{00}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{\beta\text{Sn}}^\gamma - \frac{6t'^2}{\omega - E'_{\text{Ge}} - \Sigma}} \quad (2.4)$$

reordenando la expresión anterior y con la definición $V \equiv E'_{\text{Ge}} + \Sigma$, se obtiene:

$$G_{00}(\omega) = \frac{(\omega - V)}{(\omega - E_{\beta\text{Sn}}^\gamma)(\omega - V) - 6t'^2} \quad (2.5)$$

Ahora, vamos a determinar las ecuaciones de movimiento de la función de Green local, en la configuración de β -Equivalente. Con esta equivalencia, el defecto real β -Sn queda descrito, por un par de sitios con energías efectivas E_1^γ . Las ecuaciones de movimientos correspondientes son las siguientes:

$$(\omega - E_1^\gamma)G_{11}(\omega) = 1 + tG_{12}(\omega) + 3t'G_{1-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.6)$$

$$(\omega - E_1^\gamma)G_{22}(\omega) = 1 + tG_{12}(\omega) + 3t'G_{2-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.7)$$

$$(\omega - E'_{\text{Ge}})G_{1-\text{Ge}}(\omega) = t'G_{11}(\omega) + \Sigma(\vec{k}, \omega)G_{1-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.8)$$

$$(\omega - E_1^\gamma)G_{12}(\omega) = tG_{11}(\omega) + 3t'G_{1-\text{Ge}}(\omega) \quad (2.9)$$

de la ec. 2.6, despejamos la función de Green a primeros vecinos $G_{1-\text{Ge}}(\omega)$:

$$G_{1-\text{Ge}}(\omega) = \frac{t'G_{11}(\omega)}{(\omega - E'_{\text{Ge}} - \Sigma)} \quad (2.10)$$

por sustitución de la ec. 2.10 en 2.9, obtenemos la expresión la la función de Green que conecta el par de sitios en términos de la función de Green local:

$$(\omega - E_1^\gamma)G_{12}(\omega) = \left[t + \frac{3t'^2}{\omega - E'_{Ge} - \Sigma} \right] G_{11}(\omega) \quad (2.11)$$

sustituyendo las ecs. 2.10 y 2.11 en la ec. 2.6:

$$(\omega - E_1^\gamma)G_{11}(\omega) = 1 + \frac{t}{\omega - E_1^\gamma} \left[t + \frac{3t'^2}{\omega - E'_{Ge} - \Sigma} \right] G_{11}(\omega) + \left[\frac{3t'^2}{\omega - E'_{Ge} - \Sigma} \right] G_{11}(\omega) \quad (2.12)$$

finalmente, obtenemos de la última expresión la función de Green local en el problema equivalente:

$$G_{11}(\omega) = \frac{(\omega - E_1^\gamma)(\omega - V)}{(\omega - E_1^\gamma)^2(\omega - V) - t[t(\omega - V) + 3t'^2] - 3t'^2(\omega - E_1^\gamma)} \quad (2.13)$$

Para establecer la equivalencia entre las configuraciones para β -real y β -equivalente, pedimos que se cumpla la siguiente condición:

$$G_{11}(\omega) = G_{00}(\omega) \quad (2.14)$$

Con la ec. (2.14), pedimos que la función de Green vista en cualquiera de las configuraciones sea la misma, manteniendo iguales propiedades analíticas. Para trabajar con la condición anterior, es conveniente hacer un desarrollo en fracciones simples tanto para $G_{11}(\omega)$ y $G_{00}(\omega)$, de esta manera determinamos los polos correspondientes a estas funciones.

Factorizando el denominador en la ec. 2.5:

$$\omega^2 - \omega(E_{\beta Sn}^\gamma + V) + E_{\beta Sn}^\gamma V - 6t'^2 = 0 \quad (2.15)$$

las soluciones a esta ecuación son:

$$\omega_{\pm} = \frac{(E_{\beta Sn}^\gamma + V) \pm \sqrt{(E_{\beta Sn}^\gamma + V)^2 + 24t'^2}}{2}$$

con ésto, reescribimos la expresión de la función de green local en el β -real:

$$G_{00}(\omega) = \frac{A}{\omega - \omega_+} + \frac{B}{\omega - \omega_-} \quad (2.16)$$

donde:

$$A = \frac{V - E_1^\gamma}{E_- - E_+}; \quad B = \frac{\omega - V}{E_- - E_+}$$

Ahora, factorizando el denominador en la ec. 2.13:

$$\omega^3 + \omega^2 [-2E_1^\gamma - V] + \omega [(E_1^\gamma)^2 + 2E_1^\gamma V - t^2 - 3t'^2] + (-(E_1^\gamma)^2 V) + t^2 V - 3tt'^2 + 3t'^2 E_1^\gamma = 0 \quad (2.17)$$

al resolver ésta última ecuación, encontramos 3 soluciones:

$$\omega_a = E_1^\gamma - t;$$

y

$$\omega'_\pm = \frac{E_1^\gamma + V + t}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_1^\gamma - V + t)^2 + 12t'^2}}{2};$$

con éstas últimas, podemos factorizar la ec. 2.13:

$$\begin{aligned} G_{11}(\omega) &= \frac{(\omega - E_1^\gamma)(\omega - V)}{(\omega - E_1^\gamma + t)(\omega - \omega'_+)(\omega - \omega'_-)} \\ &= \frac{C}{(\omega - E_1^\gamma + t)} + \frac{D}{(\omega - \omega'_+)} + \frac{F}{(\omega - \omega'_-)} \end{aligned}$$

donde, C, D y F, pueden ser determinadas a partir de las siguientes relaciones:

$$\begin{cases} 1 = C + D + F \\ -E_1^\gamma - V = -C(\omega'_+ + \omega'_-) + D(-\omega'_- + t - E_1^\gamma) + F(-\omega'_+ + t - E_1^\gamma) \\ E_1^\gamma V = C(\omega'_+ \omega'_-) + D[\omega'_-(E_1^\gamma - t)] + F[\omega'_+(E_1^\gamma - t)] \end{cases} \quad (2.18)$$

resolviendo el sistema de ecuaciones 2.18, obtenemos las siguientes soluciones:

$$\begin{cases} D = \frac{(\omega'_+ - E_1^\gamma)(\omega'_+ - V)}{(\omega'_- - \omega'_+)(E_1^\gamma - t - \omega'_+)} \\ F = \frac{(\omega'_- - E_1^\gamma)(-\omega'_- + V)}{(\omega'_- - \omega'_+)(E_1^\gamma - t - \omega'_-)} \\ 1 = C + D + F \end{cases} \quad (2.19)$$

para que se cumpla la condición (2.14), de tal manera que ambas funciones de Green presenten las mismas propiedades analíticas, pedimos que se cumpla que:

$$\begin{cases} C = 0 \\ \omega'_\pm = \omega_\pm \end{cases} \quad (2.20)$$

con las condiciones mostradas en (2.20), garantizamos que ambas funciones de Green, posean la misma estructura de polos, es decir, que la cantidad de polos sean los mismos en ambos casos y además que en ambas configuraciones los valores de éstos sean invariantes ante el cambio de configuración.

Ahora procedemos a desarrollar las condiciones (2.20); de la última ecuación en (2.19), la primera condición puede ser reescrita como:

$$D + F = 1 \quad (2.21)$$

sustituyendo las expresiones obtenidas para D y F:

$$\frac{(\omega'_+ - E_1^\gamma)(\omega'_+ - V)}{(\omega'_- - \omega'_+)(E_1^\gamma - t - \omega'_+)} + \frac{(\omega'_- - E_1^\gamma)(-\omega'_- + V)}{(\omega'_- - \omega'_+)(E_1^\gamma - t - \omega'_-)} = 1 \quad (2.22)$$

desarrollando y simplificando la ec. (2.22), se obtiene:

$$\frac{\xi(E_1^\gamma - V)}{2}t - \frac{\xi t^2}{2} + \left(\frac{E_1^\gamma - V - 2t}{2} \right) \left(\frac{(E_1^\gamma - V)t}{2} + 12t'^2 \right) = [t^2 - t(E_1^\gamma - V) - 3t'^2] (-\xi) \quad (2.23)$$

donde hemos definido:

$$\xi = \sqrt{(E_1^\gamma - V + t)^2 + 12t'^2}$$

La ecuación (2.23) nos proporciona una expresión para la energía de sitio en el problema equivalente, como función de las energías de hopping entre los sitios del cluster t , y la energía de hopping entre el cluster y el resto de la red t' . Para estimar la energía E_1^γ , se hace necesario realizar aproximaciones sobre el parámetro t , que en principio es desconocido.

Para estimar el valor del parámetro de energía desconocido para el racimo de dos sitios en el problema equivalente, hemos analizado dos soluciones posibles: $t = 0$ y $t = t'$, obteniendo las siguientes expresiones:

$$t = 0 : \quad E_1^\gamma \simeq (E_{\beta\text{Sn}}^\gamma + t'); \quad (2.24)$$

$$t = t' : \quad E_1^\gamma \simeq \left[E_{\beta\text{Sn}}^\gamma + \left(\frac{25}{\sqrt{193} - 3} \right) t' \right] \quad (2.25)$$

respectivamente. Las energías de los orbitales de los átomos efectivos sustitucionales han sido expresadas en términos de los parámetros de energía conocidos para $\alpha\text{-Sn}$. A partir de esto, estamos en condiciones de incorporar a los defectos $\beta\text{-Sn}$ en la estructura electrónica de la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Las relaciones en las Ecs. 2.24 y 2.25 las extendimos a cada uno de los orbitales del átomo del defecto $\beta\text{-Sn}$.

No existiendo antecedentes de la incorporación de $\beta\text{-Sn}$ no-sustitucional al cálculo de estructura electrónica de las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, hemos implementado nuestra extensión de la aproximación de cristal virtual.[130] En esta aproximación se supone que la aleación está constituida por átomos *virtuales* que generan un potencial cristalino periódico, el cual es

obtenido como el promedio ponderado por las respectivas concentraciones de los potenciales correspondientes a los elementos constituyentes de la aleación.

Para obtener la estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ incluyendo tanto defectos sustitucionales como no-sustitucionales de Sn en la aleación, $\alpha\text{-Sn}$ y $\beta\text{-Sn}$ respectivamente, hemos propuesto una extensión al método TB+VCA propuesto originalmente por Jenkins y Dow en 1987 para tratar las aleaciones sustitucionales $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (como detallamos en el Apéndice A).[10] El hamiltoniano propuesto por Jenkins y Dow usa una base de enlace fuerte de 20 orbitales (estados s , p , s^*), e incluye hopping a primeros vecinos y acoplamiento espín-órbita. En el trabajo presentado en este capítulo (cuyos resultados corresponden a los Anexos I y II), hemos considerado los siguientes promedios para obtener la matriz hamiltoniana de la aleación binaria $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ii}^\gamma &= (1-x)[\text{Ge}]_{ii}^\gamma + W_\gamma \left(x_\alpha [\alpha\text{-Sn}]_{ii}^\gamma + x_\beta [\tilde{\beta}\text{-Sn}]_{ii}^\gamma \right); \\ \mathcal{H}_{ij}^\gamma &= \frac{[(1-x)[\text{Ge}]_{ij}^\gamma \{a_{\text{Ge}}\}^2 + x[\alpha\text{-Sn}]_{ij}^\gamma \{a_{\text{Sn}}\}^2]}{\{a(x,y)\}^2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde \mathcal{H}_{ii}^γ y \mathcal{H}_{ij}^γ , denotan los elementos diagonales y no-diagonales del hamiltoniano, respectivamente, los sub-índices i y j indican los orbitales TB y γ denota cada uno de los bloques del hamiltoniano respectivamente con carácter orbital: s , p o s^* . Más detalles sobre la estructura del hamiltoniano TB utilizado pueden ser encontrados en Ref.[10] y Apéndice A. Con $[\text{Ge}]$, $[\alpha\text{-Sn}]$ y $[\beta\text{-Sn}]$, nos referimos al elemento de matriz del hamiltoniano TB para Ge puro, $\alpha\text{-Sn}$ y $\beta\text{-Sn}$, mientras que con $[\tilde{\beta}\text{-Sn}]$ nos referimos al hamiltoniano TB para el defecto sustitucional equivalente para el defecto $\beta\text{-Sn}$. Los parámetros de enlace fuerte para el Ge puro, y $\alpha\text{-Sn}$ corresponden a la Ref.[10].

Notar que, en la Ec. 2.26 los elementos no-diagonales de la matriz hamiltoniana que describe a la aleación sustitucional, son interpolados suponiendo que $\mathcal{H}_{ij}^\gamma \{a(x,y)\}^2$ es una constante.[152] Esta suposición hace que la simetría de la aleación siga siendo la del cristal perfecto, la cual es tetraédrica.[151, 152] Además, esta suposición permite que haya un pequeño apartamiento de la linealidad en la dependencia composicional de los gaps de energía en la aleación.[10, 151] Esta suposición ha mostrado ser bastante razonable para describir las propiedades de una gran cantidad de aleaciones semiconductoras.[153]

Los parámetros de enlace fuerte para $\tilde{\beta}\text{-Sn}$ pueden ser obtenidos a través de nuestro modelo sustitucional equivalente descrito al principio de esta sección, en términos de los parámetros de enlace conocidos para el defecto no-sustitucional real, es decir, $[\tilde{\beta}\text{-Sn}] = E_1^\gamma = [\beta\text{-Sn}] + t'$ (suponiendo $t = 0$). Aclaramos que no hallamos diferencias cualitativas relevantes en las estructuras electrónicas calculadas con los equivalentes sustitucionales analizados, por lo cual en lo que sigue presentaremos resultados con el equivalencia sustitucional que obtuvimos considerando $t = 0$. En nuestros cálculos hemos supuesto que un átomo de Sn posee los mismos

parámetros de enlace fuerte en sus configuraciones α -Sn y β -Sn, los cuales mostramos en la Tabla 2.1. De acá en adelante, denotaremos como x_α y x_β las concentraciones relativas de α -Sn and β -Sn respectivamente, en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, por lo cual: $x = x_\alpha + x_\beta$. Los parámetros de red de Ge y Sn son los siguientes: $a_{\text{Ge}} = 5.65 \text{ \AA}$, y $a_{\text{Sn}} = 6.46 \text{ \AA}$, y suponemos la validez de la Ley de Vegard[131] para la aleación binaria: $a(x) = (1 - x)a_{\text{Ge}} + xa_{\text{Sn}}$, siendo $a(x)$ el parámetro de red de la aleación.

Tabla 2.1: Parámetros tight-binding para α -Sn y Ge (en eV, excepto d , el cual denota la longitud de enlace y se encuentra expresado en unidades de Å). La notación es la misma usada por Jenkins y Dow (Ref. [10]).

	Ge	α -Sn, β -Sn (Nuestro trabajo)
E_s	-5.8800	-7.3853
E_p	1.5533	1.1733
λ	0.0967	0.2667
E_{s^*}	6.3900	6.0180
U_{ss}	-6.7800	-5.4600
U_{xx}	1.6500	1.4400
U_{xy}	4.8416	3.9042
U_{sp}	4.9520	4.0172
U_{s^*p}	4.5030	3.6459
$W_{ps'}$	0.1352	0.1229
d	2.45	2.81

Introducimos los factores W_γ ($\gamma = s, s^*, p$) en la Ec. 2.26, con la finalidad de reproducir lo mejor posible la estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ reportada experimentalmente.[15, 22] En la próxima sección 2.3 nos centraremos en el ajuste de los parámetros W_γ para incluir β -Sn, basándonos en resultados experimentales (similar a lo realizado por Jenkins y Dow[10] en su momento para optimizar la matriz hamiltoniana de Ge puro y α -Sn).

2.3 Transición de gap indirecto a gap directo en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

En esta sección, nos enfocamos en la elección más adecuada de los parámetros introducidos en la Ec.2.26, la cual haremos a través de la comparación de nuestros resultados para las brechas de energía (o gaps) directa e indirecta con aquellos de la aleación, con los datos experimentales, y considerando la aleación puramente sustitucional, es decir $x_\beta = 0$. Esto se justifica por trabajos

previos que predijeron que para el rango de concentraciones para la transición de gap indirecto a gap directo en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ no se prevee la presencia de defectos $\beta\text{-Sn}$. [31] Con el método TB+VCA original de Jenkins y Dow para aleación sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ se obtiene que a una concentración crítica de Sn $x_c^I = 0.15$ [31], se produce una transición del gap fundamental de indirecto a directo. En la literatura uno se encuentra con un gran número de predicciones teóricas para x_c^I , por ejemplo: $x_c^I = 0.17$ con un método de ondas planas que utilizada un pseudo-potencial con carga autoconsistente, [132] y $x_c^I = 0.11$ con un método de pseudopotenciales empíricos con factores de forma ajustados a datos experimentales, [133] mientras que con un método de ondas planas aumentadas combinado con un método de orbitales locales con teoría de funcional densidad (DFT): $x_c^I = 0.105$. [134]. Gupta *et al.* [135] predijeron que GeSn exhibiría esta transición del gap fundamental en $x_c^I = 6.5\%$, usando un modelo teórico basado en el método de pseudopotenciales empíricos no-locales. Mas recientemente, Eckhardt [30] *et al.*, predijeron que la transición ocurriría en $x_c^I \sim 4.5\%$ cuando se aplica una deformación por tracción de $\sim 2\%$, mientras que $x_c^I \sim 10\%$ cuando $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sea crecido de forma conmensurada sobre un sustrato de Ge(100), usando un método de superceldas y VCA en la aproximación de densidad local (LDA).

Experimentalmente, una variedad de valores para x_c^I se han reportado en la literatura: comenzando con He y Atwater [15], cuyos experimentos de absorción óptica indicaron que $0.11 < x_c^I < 0.15$, Ladrón de Guevara *et al.* [27] que reportaron $0.10 < x_c^I < 0.13$ a partir de experimentos de transmitancia, D'Costa *et al.* [22] reportaron $x_c^I \sim 0.11$ con experimentos de elipsometría, Chen *et al.* [25] reportaron $x_c^I \sim 0.07$ utilizando experimentos de fotoluminiscencia. Y el valor mas reciente reportado para x_c^I es de 0.06 - 0.08, basado en un estudio de fotoluminiscencia en capas de GeSn libres de tensiones. [25, 26] A través de ajustes a datos experimentales en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, usando un modelo teórico para tratar el apartamiento de la linealidad del gap (bowing) en función de la la concentración x , Gallagher *et al.* [137] estimaron $x_c^I = 0.09$.

Como se mencionó antes, nuestro modelo TB+VCA extendido está basado en parámetros de entrada W_γ ($\gamma = s, s^*, p$), los cuales propusimos estimar a través de la comparación directa entre nuestros resultados y los reportes experimentales para la transición de gap indirecto a directo en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Una vez optimizados dichos parámetros, disponemos de un modelo TB que reproduce correctamente los datos experimentales disponibles. [15, 22, 25] En particular, en este trabajo hemos ajustado los parámetros W_γ usando dos puntos fijos: los gaps directo e indirecto para Ge puro ($x = 0$), y para $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$, los cuales corresponden a mediciones experimentales del trabajo de He y Atwater [15], y fueron además confirmados de forma independiente por D'Costa *et al.* [15, 22], de modo que : $W_s = 1.256$, $W_{s^*} = 1.020$ y $W_p = 1.00$. Estos parámetros se usarán en la matriz hamiltoniana para todos los resultados que mostraremos en este capítulo.

En la Tabla 2.2, mostramos una comparación entre los valores para los gaps directo e indi-

recto obtenidos en nuestros cálculos y los resultados experimentales reportados en la Ref. [15] para los gaps directo e indirecto. Notar que, hay un buen acuerdo para $x = 0$ y $x = 0.15$, pero, para concentraciones intermedias, los valores obtenidos de nuestro modelo se apartan de los valores experimentales, como puede ser observado en la Figura 2.2. Muchas aleaciones semiconductoras binarias del tipo A_xB_{1-x} , como es el caso de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, exhiben una dependencia no-lineal de sus propiedades físicas, por ejemplo las constantes de red o los gaps, en función de la composición de la aleación x . A nivel de VCA no es posible incluir este tipo de efectos[15, 22, 138] Sin embargo, uno podría esperar que VCA de buenos resultados cualitativos para composiciones intermedias y buenos resultados cuantitativos para los casos límites.

Tabla 2.2: Comparación entre los valores para los gaps obtenidos en nuestros cálculos y aquellos reportados experimentalmente para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ en Ref. [15]. E_0 : Gap directo y E_I : Gap indirecto.

x	E_0 Expto	Nuestro trabajo	E_I Expto	Nuestro trabajo
0.00	0.800 ± 0.004	0.803	0.670 ± 0.019	0.670
0.06	0.614 ± 0.004	0.613	0.599 ± 0.019	0.578
0.11	0.445 ± 0.003	0.468	0.428 ± 0.019	0.502
0.15	0.346 ± 0.003	0.346	0.441 ± 0.004	0.441

Usando los parámetros de enlace fuerte mostrados en la Tabla 2.1 y los valores de W_γ ajustados, en nuestro modelo TB+VCA extendido hemos encontrado que con el aumento de la concentración de Sn en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ tanto el gap directo como el indirecto se reducen, y la estructura electrónica muestra las siguientes características:

1. Primero, la aleación exhibe una transición de gap fundamental indirecto a un gap fundamental directo en la vecindad de $x = 0.088$. Si hacemos uso del conjunto de parámetros de enlace fuerte para α -Sn reportados en el año 2013 por Küfner *et al.*[136], los cuales fueron obtenidos usando DFT con aproximaciones basadas en potenciales de intercambio y correlación híbridos (HSE) y un método de campo auto-consistente, y los mismos parámetros para Ge mostrados en la Tabla 2.1, obtenemos $x_c^I \sim 0.10$.
2. En segundo lugar, a concentraciones de Sn $x > x_c^I$, la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ exhibe una segunda transición de su gap fundamental: que pasa de un gap directo a cerrarse (transición de metalización). Esta segunda transición no ha sido estudiada experimentalmente y es parte de nuestro estudio presentado en este capítulo y en Anexo II.

En la Figura 2.2, mostramos la dependencia con la composición del gap directo (E_0) y el gap indirecto (E_I) de la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ obtenidos en nuestra aproximación TB+VCA extendida,

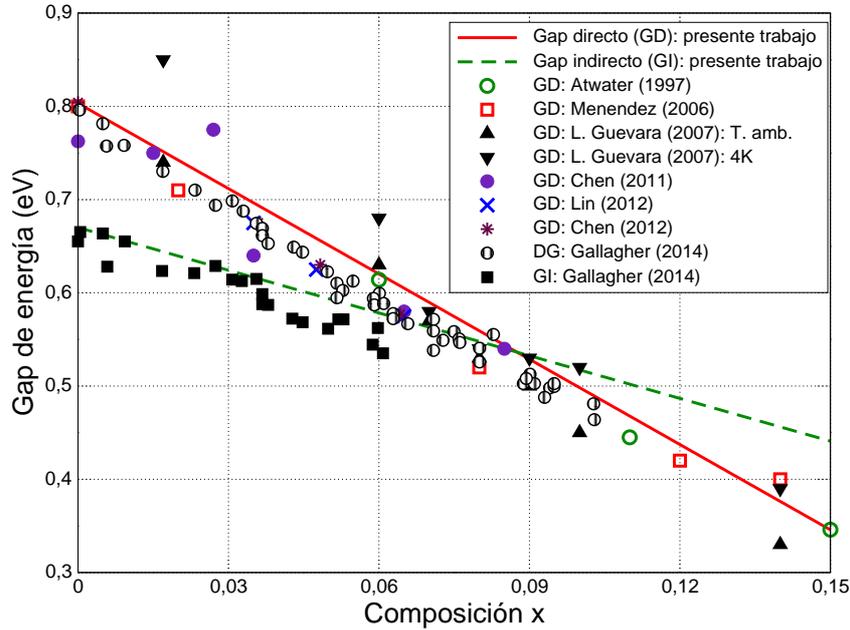


Figura 2.2: Comparación entre los valores para el gap de energía fundamental obtenidos en nuestros cálculos para diferentes valores de concentración de Sn con aquellos reportados experimentalmente, según lo indicado en las referencias incluidas en el gráfico.

además incluimos en la Figura 2.2 los datos experimentales disponibles. Los respectivos gaps directo e indirecto E_0 y E_I (en unidades de eV) pueden ser ajustados de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E_0(X) &= 0.80330 - 3.04991X; \\ E_I(X) &= 0.67007 - 1.52757X \end{aligned} \quad (2.27)$$

De los resultados mostrados en la Figura 2.2, podemos resaltar los siguientes aspectos: la dependencia composicional de E_0 , y de la constante de red medidas experimentalmente en Ref.[138] para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, se apartan de una extrapolación lineal entre los valores de los casos límites, a saber, Ge puro y Sn puro,[15, 22, 25] sin embargo, como era de esperar la dependencia composicional obtenida en nuestro modelo coincide bastante bien con los resultados experimentales a concentraciones de Sn bajas. Además, nuestra extensión de la aproximación TB+VCA posibilita incluir β -Sn y ajustar la concentración crítica $x_c^I \sim 0.088$, través de una optimización apropiada de los factores de peso W_γ .

2.4 Efecto de β -Sn en la estructura electrónica

En esta sección presentaremos nuestros resultados para la estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ para un rango mayor de concentraciones de Sn, donde se prevee una presencia de β -Sn (dependiendo de la temperatura), incluyendo en el tratamiento del desorden tanto defectos sustitucionales y no-sustitucionales de Sn, α -Sn y β -Sn respectivamente. En nuestros cálculos hemos mantenido constantes los parámetros de enlace fuerte definidos en la sección anterior. Los resultados los presentaremos en dos subsecciones: en la subsección 2.4.1 presentaremos los resultados para la estructura electrónica de la componente sustitucional de nuestra aleación efectiva, la cual llamaremos *componente Ge+ α -Sn*. En la subsección 2.4.2, discutiremos los resultados para la estructura electrónica de la aleación efectiva completa, incluyendo también los defectos no sustitucionales β -Sn, en particular centraremos nuestra atención en el estudio del efecto de estos defectos sobre la concentración crítica x_c^I , en la cual se produce la transición de gap fundamental indirecto a directo, también analizamos cómo la formación de defectos β -Sn puede inducir la metalización de la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

2.4.1 Estructura electrónica para la componente Ge+ α -Sn de la aleación binaria efectiva

Primero, verificamos la validez de nuestra extensión TB+VCA comparando nuestros resultados para la estructura de bandas y la densidad de estados total, para la componente sustitucional de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, con aquellos resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios (FPLO-5+CPA) en la Ref. [31].

En las Figuras 2.3(a) y 2.3(b), mostramos la densidad de estados total (DOS) y las densidades de estados parciales correspondientes a cada bloque orbital (s, s*,p) (PDOS) en función de la energía para dos concentraciones de Sn: Ge puro ($x = 0$) y $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ respectivamente. Se puede observar en ambas Figuras 2.3(a) y 2.3(b), que alrededor del gap la DOS corresponde principalmente a orbitales de carácter p , con la excepción de un pico localizado justo por debajo del gap, con carácter orbital $s + s^*$. Además, podemos observar que la banda de energía mas baja (~ -12 eV) se origina esencialmente de orbitales con carácter s , mientras que la banda con energía mas alta (~ 10 eV) se origina principalmente de los orbitales con carácter s^* y p . La distribución en energías del carácter orbital es lo mismo que se obtiene para el Ge puro. Estos resultados que hemos obtenido para la densidad de estados total y sus respectivas densidades de estados parciales, están en acuerdo con los resultados obtenidos previamente usando un método que combina cálculos de primeros principios(FPLO) con la aproximación de potencial coherente(CPA) para el desorden.[31, 139]

En la Figura 2.4, mostramos la DOS para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ en función de la energía para diferentes

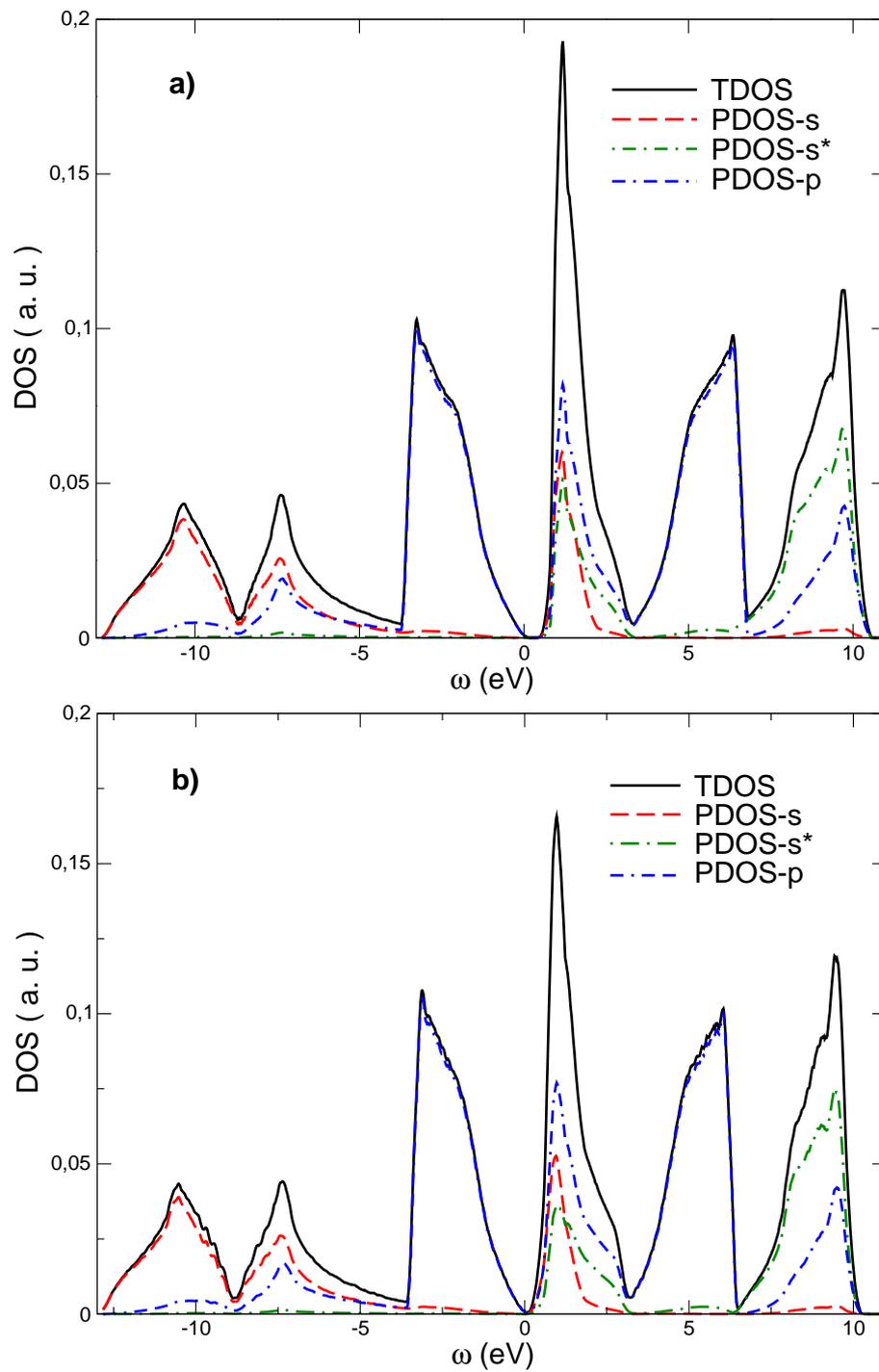


Figura 2.3: $x_\beta = 0$. Aleación sustitucional $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Densidad de estados TB+VCA. DOS total y parciales “ p ” y “ $s+s^*$ ”: **a)** $x=0$; **b)** $x=0.22$.

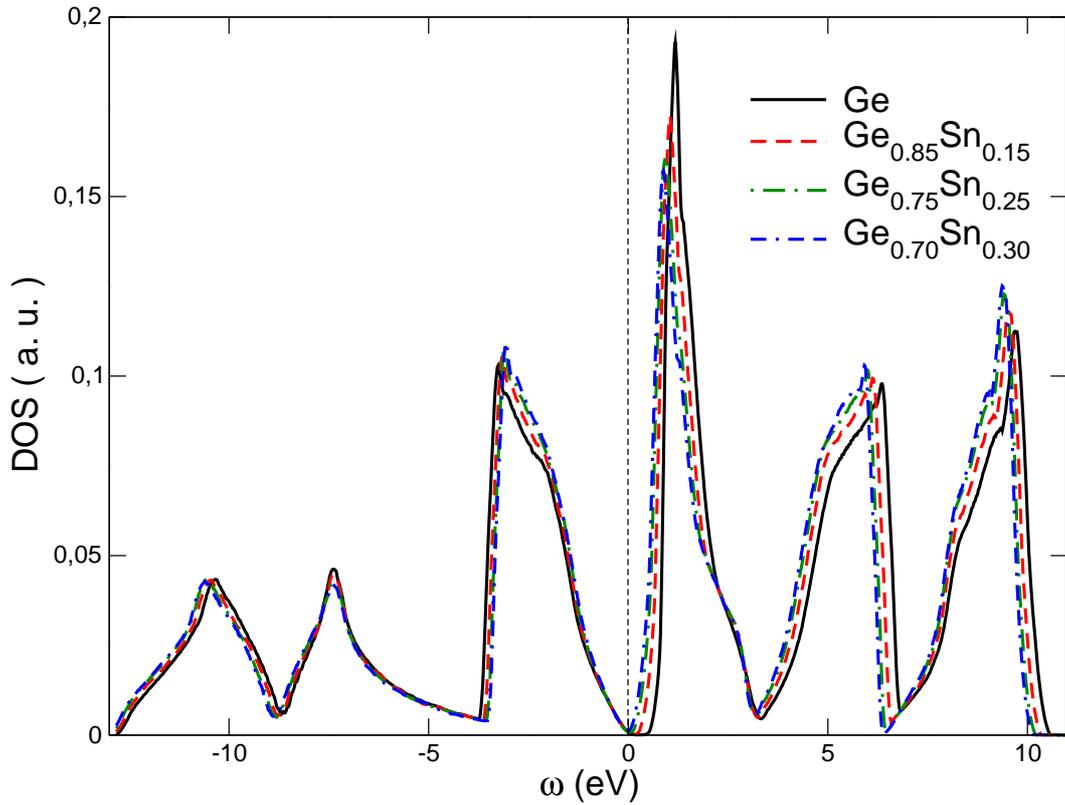


Figura 2.4: $x_\beta = 0$. TB+VCA sustitucional para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: densidad de estados total para las concentraciones de α -Sn indicadas en la leyenda.

concentraciones: $x = 0.0, 0.15, 0.25$, y 0.30 . En los resultados puede observarse un cambio suave de la estructura electrónica en la medida que se incrementa x : cambios en el ancho de banda, y una reducción progresiva del gap. Experimentalmente,[15, 22, 25, 27, 140] se ha observado que en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, el gap disminuye principalmente por medio del incremento de la concentración de Sn.

Ahora, analizaremos la naturaleza del gap fundamental, el cual para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ se encuentra definido por puntos en la estructura de bandas: el máximo de la banda de valencia en Γ (Γ_0), y los mínimos de la banda de conducción en Γ (Γ_1) y L (L_1). En la Figura 2.5, mostramos la estructura de bandas para la aleación sustitucional $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$. Puede observarse en la Figura 2.5 que $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ presenta un gap fundamental directo de 0.1323 eV definido por la diferencia de energías entre los puntos Γ_0 y Γ_1 . Además, $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ exhibe un gap indirecto de 0.3340 eV definido por la diferencia de energía entre Γ_0 y L_1 . Al realizar un análisis del carácter orbital en los tres puntos de la estructura de bandas, Γ_0 , Γ_1 y L_1 , obtenemos lo siguiente: los autovectores correspondientes a Γ_0 y Γ_1 están formados principalmente por estados con carácter

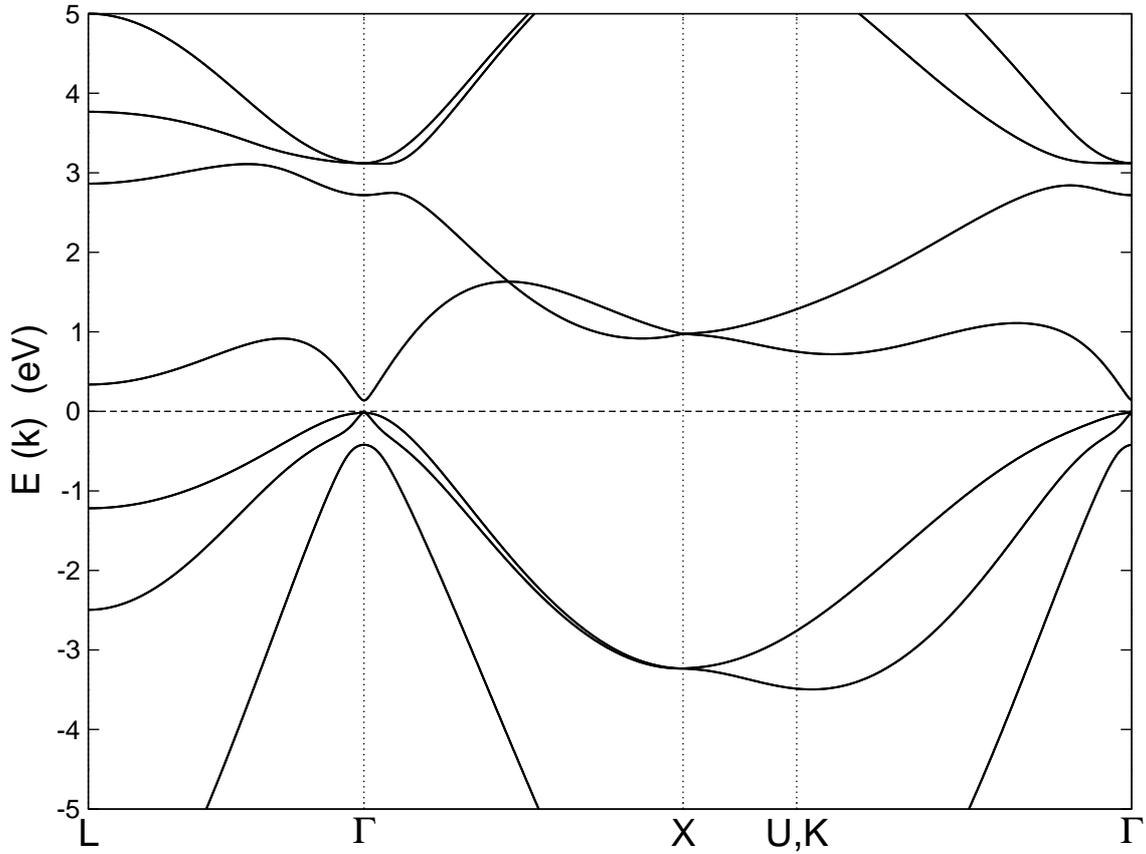


Figura 2.5: $x_\beta = 0$. Estructura de bandas TB+VCA $E(\vec{k})$ de la aleación sustitucional $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ a lo largo de los caminos de la zona de Brillouin relevantes de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). Puntos de alta simetría dentro de la zona de Brillouin: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $L = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$, $X = (2\pi/a)(1, 0, 0)$, $U = (2\pi/a)(1, 1/4, 1/4)$, y $K = (2/a)(3/4, 3/4, 0)$, donde a es el parámetro de red.

p y s , respectivamente. Mientras que, los autovectores en L_1 presentan estados con carácter s y s^* . Estos resultados son consistentes con los obtenidos a partir del análisis de la DOS en la Figura 2.3. Además hemos encontrado que la composición orbital de los puntos relevantes para definir el tipo de gap en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, es independiente de la composición de Sn.

2.4.2 TB+VCA extendida incluyendo defectos α -Sn y β -Sn

En la subsección previa hemos mostrado los resultados para la componente sustitucional $\text{Ge} + (\alpha - \text{Sn})$, en los cuales encontramos que la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ presenta un gap fundamental indirecto a concentraciones bajas de Sn, y que con el incremento de x la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ experimenta un cambio en la naturaleza del gap fundamental en $x_c^I \sim 0.088$, de indirecto a

directo. Por otro lado, para concentraciones x bajas, los átomos de Sn se incorporan sustitucionalmente en la red de Ge.[10, 33] Además una segunda fracción de átomos de Sn ocupan posiciones no sustitucionales en la red de Ge (β -Sn): lo cual fue predicho teóricamente en 2009 en las Refs. [31, 32] y confirmado posteriormente experimentalmente[33]. Además, se confirmó que defectos no-sustitucionales complejos β -Sn pueden formarse a concentraciones mayores de Sn. Estos defectos β -Sn inducen un incremento del valor de x_c^I [128], y además determinan el valor de la concentración x_c^{II} (lo cual presentaremos en lo que sigue), en la cual el gap directo se cierra: la cual llamaremos transición de metalización. En esta sección analizamos el efecto de los defectos β -Sn sobre la estructura electrónica de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

Primero, analizamos el efecto de los defectos β -Sn sobre la magnitud del gap. En la Figura 2.6(a), mostramos la estructura de bandas para la aleación $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$, amplificada alrededor de los mínimos de la banda de conducción que definen el gap fundamental. En la Figura 2.6(b) graficamos las correspondientes DOS. Analizamos el efecto de los defectos β -Sn manteniendo fija la concentración total de Sn: $x = x_\alpha + x_\beta = 0.22$, donde x_α y x_β representan las concentraciones relativas de defectos α -Sn y β -Sn respectivamente. Encontramos que cuando x_β se incrementa, se produce una reducción progresiva del gap, lo cual puede ser observado además en la dependencia de la densidad de estados total con la concentración x_β mostrada en la Figura 2.6(b). Los resultados indican que la formación de defectos β -Sn inducen una metalización de la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

La Figura 2.7, exhibe el gap directo, $E_0 = E(\Gamma_1) - E(\Gamma_0)$, de $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ en función de la concentración relativa de defectos β -Sn, para diferentes valores del parámetro de hopping t' . Los resultados muestran una marcada dependencia con el valor de t' , el cual en nuestro modelo es un parámetro ajustable. Para todos los valores de t' estudiados encontramos una dependencia lineal de E_0 en función de x_β .

En la Figura 2.8 analizamos la densidad de estados total y las respectivas densidades de estados parciales para $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$, incluyendo defectos α -Sn y β -Sn. Las concentraciones relativas correspondientes: $x_\alpha = 0.185$ y $x_\beta = 0.035$. La composición orbital de la estructura electrónica en diferentes rangos de energías es prácticamente la misma que se encontró para Ge puro y para la aleación sustitucional $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$ (mostradas en las Figuras 2.3(a), 2.3(b)), tal como podemos esperar en un tratamiento tipo VCA: alrededor del nivel de Fermi, la DOS posee principalmente carácter orbital tipo p , excepto para un pico localizado por encima del gap el cual presenta carácter orbital tipo $s + s^*$. Si analizamos los estados lejos del nivel del Fermi encontramos que las bandas de energía mas baja (~ -12 eV) se originan de los orbitales s , mientras que las bandas de mayor energía (~ 10 eV) presentan una mezcla de orbitales s^* y p .

En conexión con los resultados presentados en la Figura 2.7, en esta parte final de este capítulo investigamos la influencia de los defectos β -Sn sobre la concentración crítica de met-

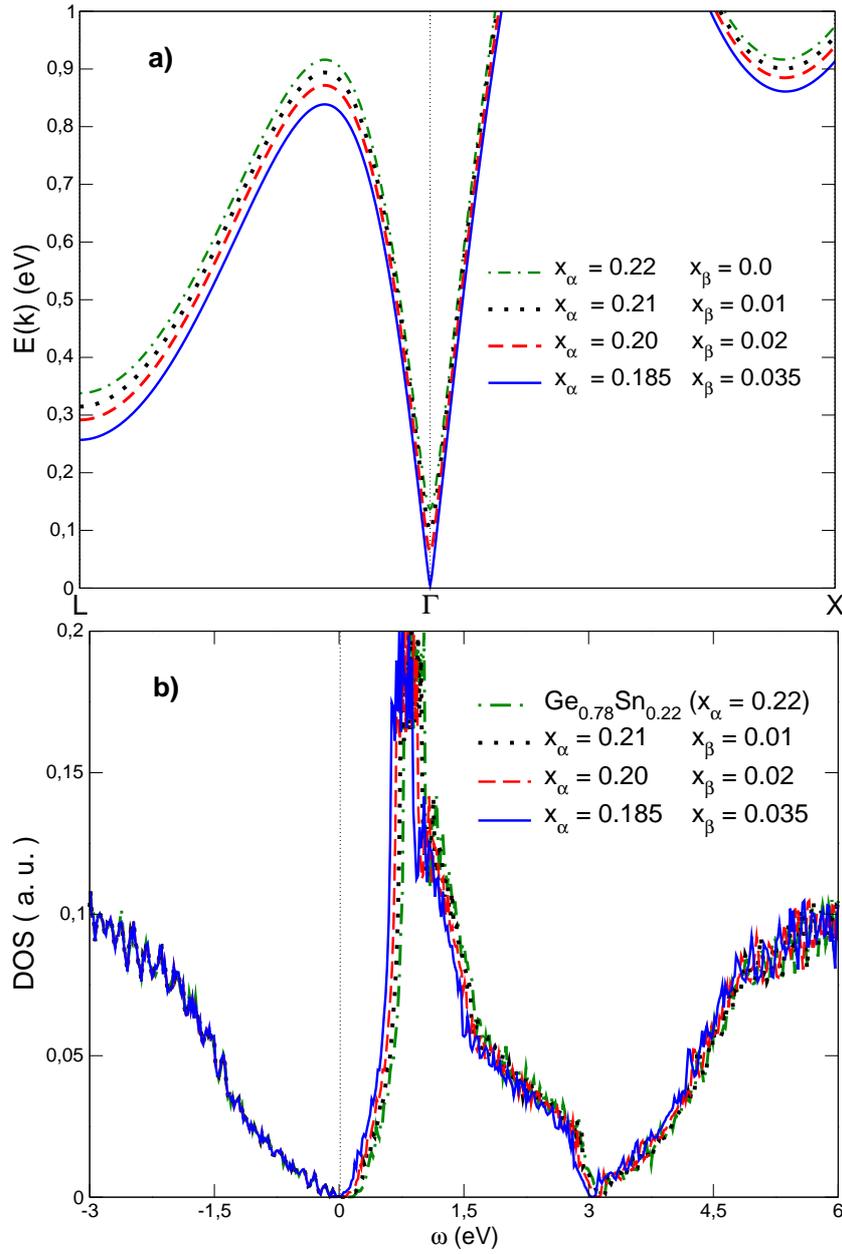


Figura 2.6: **a)** Efecto de la presencia de los defectos β -Sn sobre la estructura de bandas de $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$: mínimo de la banda de conducción a lo largo del camino dentro de la zona de Brillouin $L - \Gamma - X$ para diferentes concentraciones de defectos β -Sn, los cuales son indicados en la legenda. **b)** Efecto de la presencia de los defectos β -Sn sobre la densidad de estados total de $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$. $t' = 3$ eV.

alización x_c^{II} . Para las concentraciones relativas de defectos α -Sn y β -Sn hacemos uso de los resultados del modelo estadístico de Refs. [31, 32], en el cual se estudió la formación de los

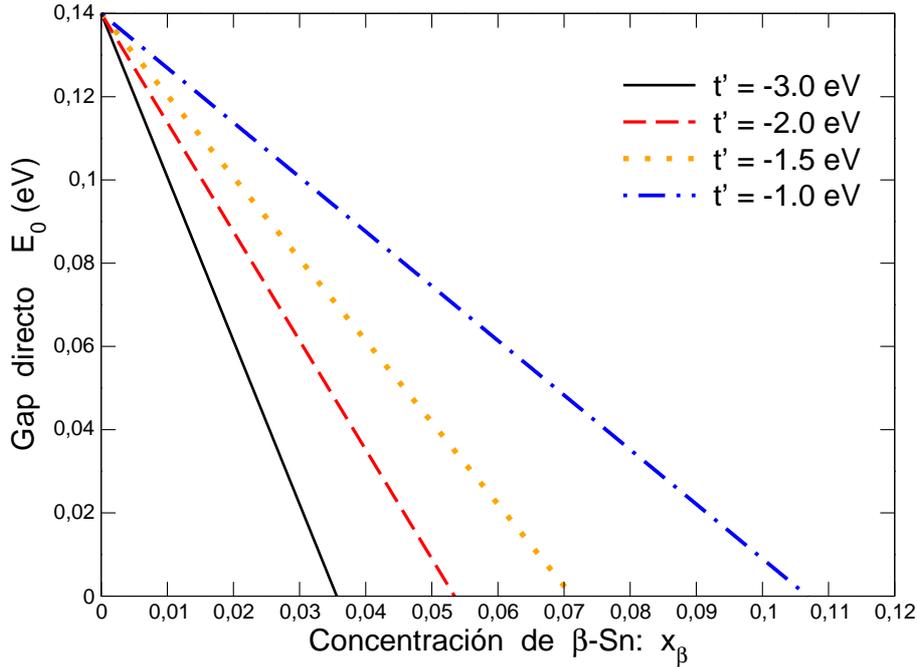


Figura 2.7: Dependencia de la concentración crítica para la metalización con el parámetro de hopping t' para $\text{Ge}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}$: valor del mínimo de energía en Γ_0 (E_0) en función de la concentración x_β para diferentes valores t' . Aquí: $x_\alpha + x_\beta = 0.22$

defectos de Sn en la aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, y en particular la concentración crítica de Sn total a partir de la cual se forman, en función de la temperatura. No hemos encontrado en la literatura estudios experimentales para dicha metalización predicha en nuestro modelo, posiblemente por limitaciones para la fabricación de muestras homogéneas para concentraciones de Sn en dicho rango. Sin embargo:

- a partir de extrapolaciones a datos experimentales, se tiene dos predicciones: $x_c^{II} = 0.30$ [15] y $x_c^{II} \sim 0.37$ [22],
- con el método TB+VCA original de Jenkins y Dow[10], se obtuvo: $x_c^{II} \sim 0.62$,
- con nuestra extensión TB+VCA en la ausencia de defectos $\beta\text{-Sn}$: $x_c^{II} \sim 0.26$. Además, si usamos los parámetros de enlace fuerte para $\alpha\text{-Sn}$ reportados en la Ref. [136], obtenemos que $x_c^{II} \sim 0.26$, el cual coincide con el valor obtenido en nuestro modelo considerando solo defectos $\alpha\text{-Sn}$.

Tal como mostramos en la Figura 2.7, en nuestro modelo x_c^{II} puede ajustarse a través del único parámetro libre t' , el cual representa el parámetro de salto de un electrón en un

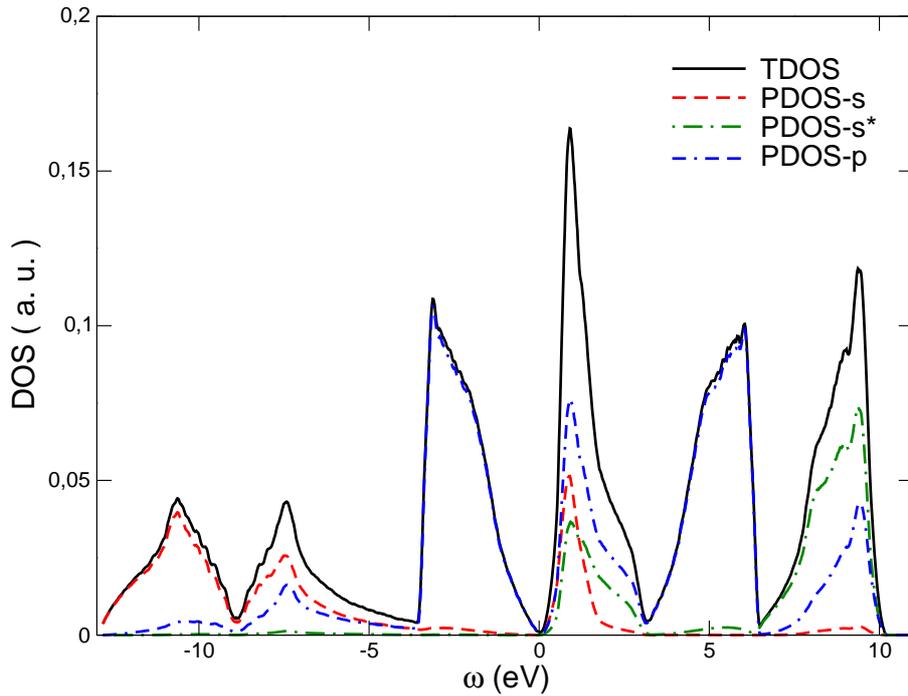


Figura 2.8: Aleación $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ incluyendo β -Sn: dependencia orbital de la densidad de estados total. $x_\alpha = 0.185$ y $x_\beta = 0.035$.

átomo de β -Sn y la red de Ge alrededor de este. De esta manera, conociendo x_c^{II} , t' quedaría determinado en nuestro modelo. En la Figura 2.9, examinamos la dependencia de t' con el valor de x_c^{II} : en el rango de $0.22 < x_c^{II} < 0.50$ y diferentes temperaturas (T): $T = 16^\circ\text{C}$, 32°C , 62°C , 85°C y 131°C . En la Figura 2.9 observamos que en el rango $0.22 \leq x_c^{II} < 0.26$, t' es negativo y se incrementa de forma monótona con el incremento de x_c^{II} . Por otro lado, para $x_c^{II} \geq 0.26$, t' es positivo. Además, las curvas para diferentes temperaturas se intersectan en la concentración $x_c^{II} = 0.26$, la cual corresponde al valor para $t' = 0$, que en nuestro modelo es equivalente a considerar sólo defectos sustitucionales de Sn. Veamos algunos casos particulares: si consideramos los resultados para $T = 16^\circ\text{C}$, obtenemos un valor $x_c^{II} = 0.30$ (como el obtenido por la extrapolación a los datos experimentales en la Ref. [15]), con $t' \sim 1.0037$ eV. Además, si ahora consideramos la misma temperatura pero con $t' \sim 1.4920$ eV, obtenemos un valor $x_c^{II} = 0.37$, como el sugerido experimentalmente en la Ref. [22]. En el recuadro incluido en la Figura mostramos x_c^{II} (línea llena) y el cociente x_β/α -Sn según Refs. [31, 32] (línea discontinua) en función de la temperatura.

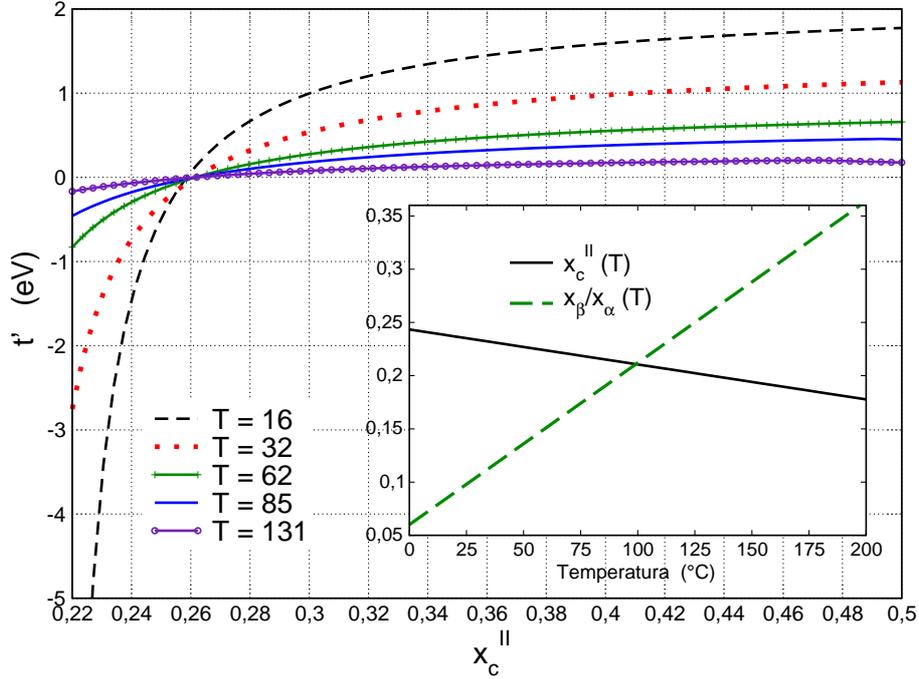


Figura 2.9: Parámetros de hopping t' en función de la la concentración crítica de metalización: x_c^{II} , para diferentes temperaturas. Recuadro: efecto de la temperatura sobre la proporción relativa de defectos de Sn en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: x_β/x_α , como se obtuvo con el modelo estadístico para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ introducido en las Refs. [31, 32]; y como un resultado, nuestra predicción para la dependencia con temperatura de transición de metalización $x_c^{II}(T)$.

2.5 Resultados principales

En este capítulo, hemos estudiado el efecto de los defectos no-sustitucionales complejos β -Sn sobre la estructura electrónica de las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Para incluir estos defectos β -Sn en un cálculo de estructura electrónica, hemos realizado una extensión al método de cálculo TB+VCA, propuesto originalmente para la descripción de aleaciones puramente sustitucionales de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, por Jenkins y Dow.[10], donde se emplean 20 orbitales enlazados fuertemente sp^3s^* para los elementos del grupo IV y la aproximación de cristal virtual para la aleación. Hemos incluido los defectos β -Sn no-sustitucionales a través de la incorporación de la determinación de un equivalente sustitucional para los mismos: ajustamos los parámetros de energía correspondientes a un par de átomos efectivos que consideramos ubicados sustitucionalmente en una divacancia de Ge. Con nuestro tratamiento describimos las dos transiciones del gap fundamental de $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ en función de la concentración total de Sn en la aleación. En particular, i) hemos podido ajustar con nuestro modelo la concentración crítica x_c^I , para la

primera transición desde un gap fundamental indirecto a uno directo, logrando un buen acuerdo con los datos experimentales más recientes. ii) además puede ser descrita la transición de metalización, a concentraciones de Sn más altas (x_c^{II}), y hemos demostrado la relevancia de los defectos β -Sn para la determinación de x_c^{II} . De hecho cuando experimentalmente se determine la concentración de metalización x_c^{II} , se podrá ajustar el valor del parámetro de hopping t' , único parámetro libre en nuestro modelo, entre el defecto β -Sn y los átomos de Ge alrededor de este. iii) Predecimos el efecto de la temperatura sobre la transición de metalización x_c^{II} (no medida experimentalmente aún). Notar que la forma aquí implementada para incluir los defectos no-sustitucionales β -Sn en el cálculo de estructura electrónica, tiene la ventaja de ser fácilmente generalizable al caso de otros defectos no-sustitucionales complejos siempre que se determine el sistema equivalente sustitucional apropiado.

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a los Anexos I y II, y se obtuvieron en el marco de una colaboración con los Dres. Rafael Barrio (UNAM, México) y Javier Fuhr (Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche).

Capítulo 3

Estructura electrónica de aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$

3.1 Introducción

En este capítulo presentamos nuestro cálculo de la estructura electrónica para las aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. Para esto hicimos una extensión a las aleaciones ternarias sustitucionales $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ del método TB+VCA introducido originalmente por Jenkins y Dow[10] para el tratamiento de aleaciones binarias sustitucionales $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Por las bajas concentraciones de Sn involucradas, no se prevee la presencia de defectos no-sustitucionales β -Sn en estas aleaciones ternarias. Básicamente, hemos considerado a la aleación ternaria como una aleación binaria efectiva: en este caso con una componente correspondiente a Ge_{1-z} , y una segunda componente correspondiente a la aleación binaria $\text{Sn}_\beta\text{Si}_{1-\beta}$ sustitucional. Aquí, presentaremos los resultados obtenidos para la estructura electrónica con nuestro tratamiento en el rango de concentraciones relevante para las aplicaciones previstas en celdas solares[45], es decir, considerando que el parámetro de red de la aleación ternaria sea igual al de Ge puro, con la finalidad de evitar efectos residuales de tensión/deformación. La fórmula composicional para la aleación ternaria con el mismo parámetro de red que Ge es $\text{Ge}_{1-z}(\text{Si}_\beta\text{Sn}_{1-\beta})_z$, siendo $\beta = 0.79$. [45]

3.2 Método TB+VCA para aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$

Es importante mencionar que los cálculos TB para la estructura electrónica de semiconductores (y otros materiales) son útiles, porque muchas características de los materiales pueden ser incorporadas a través de la elección adecuada de los parámetros TB, además de la simplicidad

de los cálculos en comparación con otras técnicas. Cuando se aplicaron a la descripción de Ge, requirieron ajustes cuidadosos, ya que un cálculo ingenuo considerando solamente orbitales sp^3 no reproduce correctamente las características esenciales tales como el gap de energía indirecto y los anchos de banda. Esto se debe a la hibridización con los electrones d en la banda de conducción del Ge, los cuales para Si o C no son importantes, mientras que por ejemplo para otros elementos del grupo IV como el Sn y Pb son responsables de su comportamiento metálico. El rol de los electrones d en Ge pudo ser simulado introduciendo un pseudo orbital s^* [145], sin necesidad de aumentar el tamaño de la matriz hamiltoniana TB. Propiedades más finas, tales como el espectro de excitaciones del Ge no pueden ser explicadas sin introducir interacciones espín-órbita.[145]

Una vez optimizados los orbitales TB de los elementos puros, los tratamientos TB+VCA han dado predicciones excelentes para una gran cantidad de aleaciones semiconductoras binarias sustitucionales,[130, 151] en particular para la estructura electrónica en el rango de energías alrededor del gap. En 1984, Newman y Dow[151], presentaron un modelo TB completo constituido de una base de orbitales sp^3s^* para la aleación binaria $\text{Ge}_{1-y}\text{Si}_y$, y usando una aproximación VCA[154], pudieron dar una excelente descripción de la estructura electrónica de esta aleación binaria, la cual cambia suavemente en función de la concentración entre los casos límites correspondientes a los componentes puros. En 1987, Jenkins y Dow[10] presentaron un modelo TB completo para la aleación binaria sustitucional $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$, incluyendo acoplamiento espín-órbita[155], pseudo-orbitales s^* , e interacciones a segundos vecinos[145], y estudiaron varias propiedades de esta aleación binaria usando una aproximación de cristal virtual (como se discutió en el capítulo previo).

En nuestra extensión del tratamiento TB+VCA de Jenkins y Dow[10] a las aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, hemos usado la misma base de 20 orbitales enlazados fuertemente (estados s, p y s^*) ya introducida para los elementos del grupo IV, incluyendo acoplamientos a segundos vecinos[10, 155] y además acoplamientos espín-órbita.[10, 151] Concretamente, consideramos los siguientes promedios ponderados para obtener la matriz hamiltoniana de la aleación ternaria:

$$\begin{aligned} H_{ii} &= (1 - x - y) [Ge] + x [Si] + y [Sn]; \\ H_{ij} &= [(1 - x - y)[Ge]\{a_{Ge}\}^2 + x[Si]\{a_{Si}\}^2 + y[Sn]\{a_{Sn}\}^2] \{a(x, y)\}^{-2} \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde H_{ii} y H_{ij} denotan los elementos de matriz diagonales y no-diagonales, respectivamente en la base de orbitales TB (descritos en el Apéndice A). Los subíndices i y j se refieren a los orbitales TB. Con $[Ge]$, $[Sn]$ y $[Si]$ nos estamos refiriendo a los parámetros del hamiltoniano TB para Ge y Sn puros, de la Ref. [10], mientras que los parámetros para el Si son los de la Ref.[145]. Los parámetros de red para los elementos puros Ge, Sn y Si, son respectivamente: $a_{Ge} = 5.65 \text{ \AA}$, $a_{Sn} = 6.46 \text{ \AA}$ y $a_{Si} = 5.43 \text{ \AA}$ [146], y además suponemos que para el parámetro

de red de la aleación ternaria, la ley de Vegard[131] es válida: es decir, que el parámetro de red de la aleación podría ser escrito como $a(x, y) = (1 - x - y)a_{\text{Ge}} + xa_{\text{Si}} + ya_{\text{Sn}}$.

3.3 Resultados y discusión

En Figura 3.1, mostramos la estructura de bandas TB+VCA obtenida para cada una de las dos componentes de la aleación binaria efectiva, que conforman la aleación ternaria con parámetro de red igual al Ge: Ge puro, y la aleación $\text{Si}_\beta\text{Sn}_{1-\beta}$ con $\beta = 0.79$. Vemos que el Ge exhibe un gap fundamental indirecto (de 0.7 eV, el cual se aproxima al valor experimental de 0.67 eV a 300 K[146]), el cual queda determinado por el máximo de la banda de valencia en Γ , el centro de la zona de Brillouin (BZ) de la red fcc de diamante, y el mínimo de la banda de conducción en el punto L . Notar que la aleación $\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}$ posee un gap indirecto (de 0.87 eV), determinado por el máximo de la banda de valencia en Γ , y el mínimo de la banda de conducción localizado cerca del punto X (como en el caso de Si puro). Mientras tanto, para $\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}$, obtenemos en TB+VCA un valor para el gap directo (en Γ) de: $E_0 = 2.98$ eV, el cual es ligeramente un valor mas bajo comparado con el valor de 3.15eV, que se obtiene a partir de una interpolación lineal entre los valores del gap directo para el Si puro (4.1eV) y el α -Sn (-0.4eV) [45].

En Figura 3.2 mostramos la estructura electrónica, que hemos obtenido en TB+VCA para la aleación ternaria $\text{Ge}_{1-Z}(\text{Si}_\beta\text{Sn}_{1-\beta})_Z$, con igual parámetro de red que el Ge ($\beta = 0.79$)[45], amplificada alrededor del gap. En Figura 3.2, graficamos la estructura de bandas para diferentes composiciones: $Z = 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30, 0.40$ y 0.50 , las cuales corresponden a las mismas composiciones de las muestras estudiadas experimentalmente en Refs. [44], [45]. Notar que la estructura de bandas cambia en forma suave y monótona en función de la concentración de la aleación, Z . Observamos que la energía del máximo de la banda de valencia de mayor energía, ubicado en Γ , es prácticamente independiente de la concentración.

Además, tal como se espera a partir de la estructura electrónica de las dos componentes de la aleación binaria efectiva, Ge puro y $\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}$ de la Figura 3.1, para concentraciones de Sn relativamente bajas mostradas en la Figura 3.2, todas las aleaciones formadas poseen un gap de energía fundamental indirecto. Si bien, en general la banda de conducción de la aleación ternaria posee cuatro mínimos que compiten entre sí, ubicados respectivamente en Γ , U (o K), L (como en Ge) y el mínimo localizado cerca de X (como en Si puro), se observa que solamente los dos últimos definen el gap fundamental (indirecto) para las aleaciones ternarias mostradas en la Figura 3.1, las cuales fueron estudiadas experimentalmente en las Refs. [44], [45]. Para estos casos, encontramos que el gap indirecto se encuentra determinado por el mínimo de la banda de conducción en L para todas las composiciones de Ge: $(1 - Z) \geq 0.674$ (con valores para el gap indirecto en el rango de 0.758 eV en $Z=0.05$, hasta 1.081 eV en $Z=0.326$). En cambio, es interesante notar que para concentraciones más bajas de Ge: concretamente para

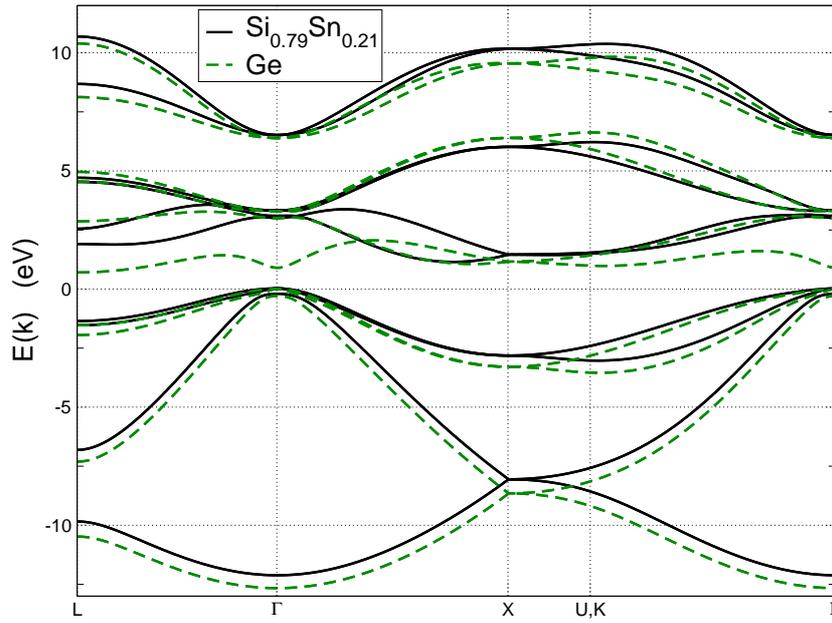


Figura 3.1: Estructura de bandas TB+VCA $E(\vec{k})$ para $\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21}$ y Ge puro, a lo largo de los caminos más relevantes dentro de la primera zona de Brillouin (BZ) de la estructura cristalina fcc de diamante. Puntos de simetría dentro de la BZ : $\Gamma=(0, 0, 0)$, $L = (2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$, $X = (2\pi/a)(1, 0, 0)$, $U = (2\pi/a)(1, 1/4, 1/4)$, y $K = (2\pi/a)(3/4, 3/4, 0)$, donde a es el parámetro de red.

$Z > 0.326$, el mínimo de la banda de conducción relevante, que determina el gap indirecto, se traslada al mínimo de la banda de conducción relacionado con el Si, uno cercano a X , mientras que por ejemplo el valor para el gap indirecto que se obtiene para $Z = 0.5$ es 1.092 eV. En conexión con estos resultados, es interesante mencionar que una de los comentarios finales de la Ref. [44] fue que los trabajos teóricos y experimentales en el futuro deberían concentrarse en determinar el tipo y el valor del gap indirecto en estas aleaciones ternarias, siendo de suma importancia la elucidación de la estructura de la banda de conducción, debido a las indicaciones de la casi superposición de varios mínimos que ellos encontraron: como nuestros cálculos de estructura electrónica lo han confirmado.

En Figura 3.3(a), mostramos la densidad de estados total (DOS) obtenida en TB+VCA para la aleación ternaria $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, comparada con el Ge puro. El recuadro en 3.3(a) muestra una ampliación de la DOS en el rango de energías alrededor del gap, para varias composiciones de la aleación elegidas de manera tal que se asegure que el parámetro de red de la aleación coincida con el parámetro de red del Ge.[44, 45] Aquí, nuevamente observamos una dependencia suave de la estructura electrónica en función de la concentración. En la Figura 3.3(b), mostramos las densidades de estados total y parcial obtenidas en TB+VCA

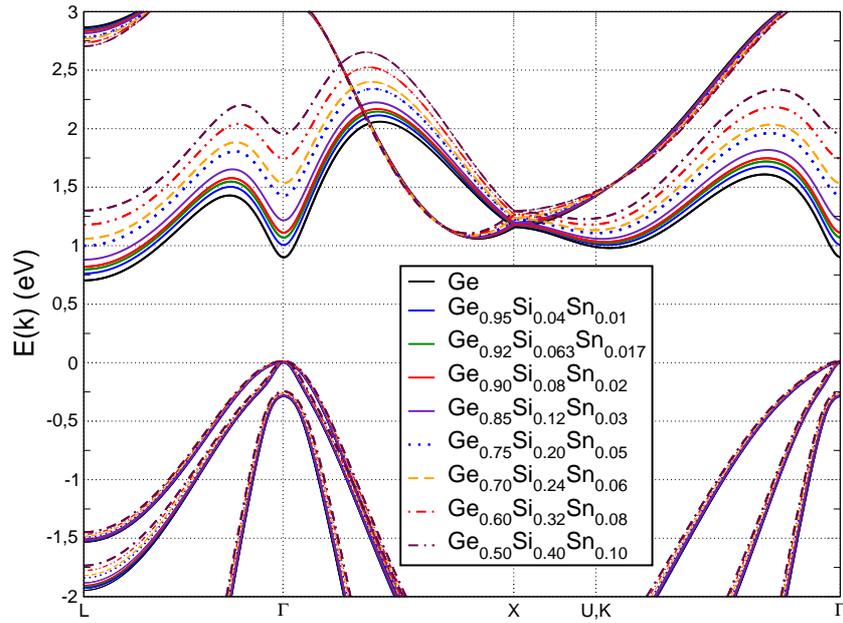


Figura 3.2: Estructura de bandas TB+VCA para aleaciones ternarias con el mismo parámetro del Ge: $\text{Ge}_{1-Z}(\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21})_Z$. Concentraciones de la aleación son mostradas dentro del gráfico.

para la aleación $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.20}\text{Sn}_{0.05}$. La densidad de estados parcial mostrada corresponde a las proyecciones de la densidad de estados total sobre los sub-espacios orbitales de la base de enlace fuerte, p y $(s + s^*)$. Notar que cerca del gap, la mayor densidad de estados proviene de los orbitales p , con la excepción de un pico en la densidad de estados parcial correspondiente a los orbitales s , la cual está localizada en una energía justo por debajo del gap.

En la Figura 3.4, presentamos nuestros resultados para los gaps de energía directo ($E_{0_{TB+VCA}}$) e indirecto ($E_{I_{TB+VCA}}$) de la aleación ternaria $\text{Ge}_{1-Z}(\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21})_Z$ con mismo parámetro de red que Ge, en función del dopaje total en Ge, Z . Nuestros resultados para los gaps (en unidades de eV) pueden ser ajustados de la siguiente manera:

$$E_{0_{TB+VCA}}(Z) = 0.800 + 2.081 Z \quad (3.2)$$

$$E_{I_{TB+VCA}}(Z) = \begin{cases} 0.700 + 1.169 Z & , Z \leq Z_C \\ 1.061 + 0.062 Z & , Z > Z_C \end{cases} \quad (3.3)$$

donde el gap de energía indirecto depende de la concentración crítica: $Z_c = 0.326$, que a su vez corresponde a las concentraciones críticas: $x_c = 0.258$ de Si, y $y_c = 0.068$ de Sn.

Es claro que para la aleación ternaria que hemos estudiado, con parámetro de red ajustado al Ge, el gap de energía fundamental se prevé que sea de hecho indirecto de acuerdo con nuestra aproximación TB+VCA, como mencionamos previamente en conexión con la Figura 3.2. En cuanto a su dependencia con la composición podemos decir: que el gap de energía directo

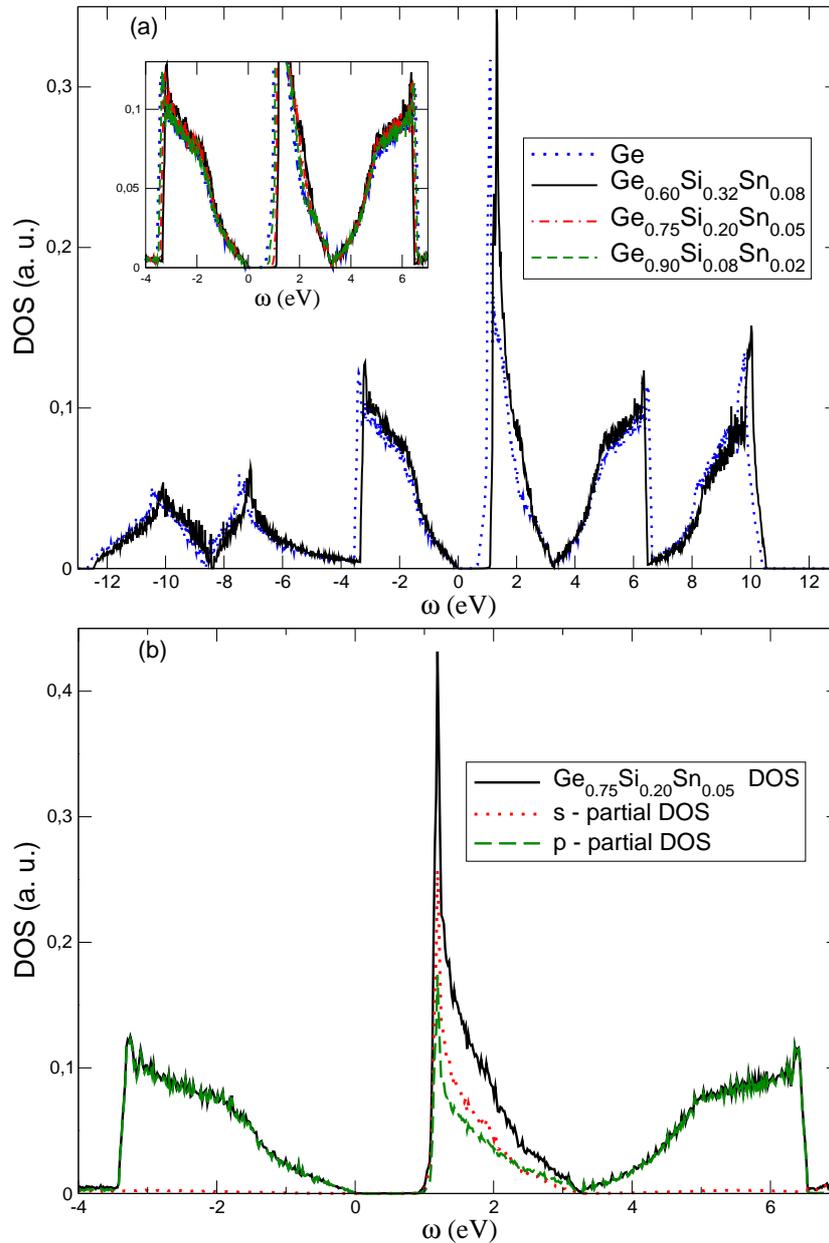


Figura 3.3: (a) Densidad de estados total TB+VCA para $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, manteniendo el parámetro de red igual a Ge (las composiciones de la aleación son mostradas en la figura) comparada con la DOS correspondiente al Ge puro (línea punteada). Inset: ampliación alrededor de la brecha de energía. (b) DOS total TB+VCA (línea sólida) y densidades de estados parciales (s-DOS: línea punteada, p-DOS: línea discontinua) para $\text{Ge}_{0.75}\text{Si}_{0.20}\text{Sn}_{0.05}$.

depende linealmente de la composición, lo cual es esperado en una aproximación tipo VCA, mientras que el gap de energía indirecto refleja claramente la presencia de dos mínimos en la banda de conducción que compiten entre sí, donde la concentración crítica $Z_C = 0.326$ divide

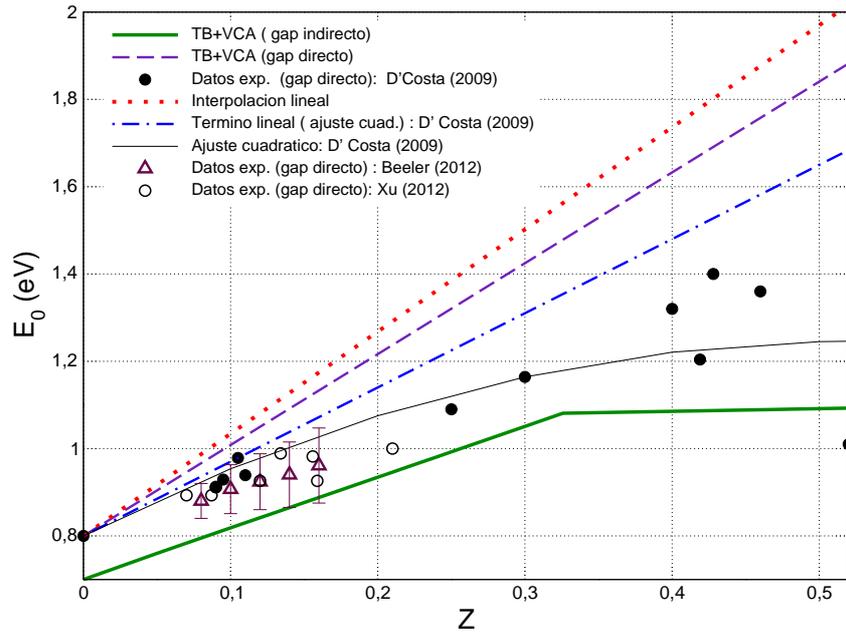


Figura 3.4: Dependencia composicional del gap de $\text{Ge}_{1-Z}(\text{Si}_{0.79}\text{Sn}_{0.21})_Z$, con parámetro de red igual a Ge. Nuestros resultados (TB+VCA): gap indirecto (línea sólida gruesa), y gap directo en Γ (línea discontinua). Otros datos incluidos para comparación (puntos experimentales y ajustes, de Refs.[45, 47, 157]: ver texto para más detalles) corresponden al gap directo.

dos regímenes lineales diferentes. Para composiciones $Z \leq 0.326$ encontramos un régimen con gap indirecto determinado por el mínimo de la banda de conducción en L (como en el caso de Ge puro), mientras que, para valores de Z por encima de este valor crítico el gap de energía indirecto se encuentra determinado por el mínimo de la banda de conducción ubicado cerca del punto X (relacionado con el Si). Esto último puede ser comparado con el comportamiento observado en las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, donde se sabe que el gap de energía indirecto cambia de una característica tipo Ge a una característica tipo Si en una concentración crítica de Si igual a $x = 0.15$ [147].

De esta manera, encontramos que una cantidad pequeña de Sn ($y_c = 0.068$) presente en la aleación ternaria, tiene un efecto profundo sobre el comportamiento del gap indirecto: modificando en gran manera ($x_c = 0.258$ en la aleación ternaria GeSiSn , vs. 0.15 en la aleación binaria GeSi) la concentración crítica de Si en la cual el gap de energía indirecto cambia su naturaleza, correspondiente al mínimo de la banda de conducción en casa caso: como en Ge o bien como en Si.

Con la finalidad de comparar nuestros resultados TB+VCA con los resultados experimentales disponibles, en la Figura 3.4 hemos incluido además tres conjuntos de datos experimentales recientes: a partir de los cuales obtuvimos los valores del gap directo de la aleación ternaria,

con parámetro de red igual a Ge, según pasaremos a discutir a continuación. El primer grupo de datos experimentales para el gap de energía directo incluidos en la Figura 3.4, fueron reportados por D'Costa *et al.* en las Refs. [44], [45], quienes realizaron experimentos de elipsometría espectroscópica a temperatura ambiente sobre películas delgadas de la aleación ternaria, y compararon tres ajustes diferentes con sus datos medidos. Los autores en las Refs. [44], [45] encontraron que un ajuste cuadrático (mostrado en Figura 3.4 con una línea sólida delgada) puede describir mejor sus datos experimentales para el gap de energía directo.[45] El ajuste cuadrático lo obtuvieron suponiendo que la dependencia con la composición del gap de energía directo $E_0(Z)$ en la aleación ternaria es cuadrática (como resultado de los efectos de bowing incorporados de forma fenomenológica[44, 45]), concretamente:

$$E_0(Z) = E_0^{Ge} + AZ + BZ^2 \quad (3.4)$$

donde $E_0^{Ge} = 0.80\text{eV}$, $A = 1.70 \pm 0.42\text{eV}$ y $B = -1.62 \pm 0.96\text{eV}$. [45]

Además, en la Figura 3.4 mostramos la estimación para el gap de energía directo de la aleación ternaria reportada en la Ref. [45], obtenida a través de una interpolación lineal (línea punteada en Fig. 3.4) entre los valores conocidos para los gaps de energía directo para el Ge puro (0.8eV), Si(4.1eV) y α -Sn (-0.4eV).[148] El incremento del valor del gap de energía como función de la concentración total de (Si+Sn), Z , se debe principalmente al valor del gap directo más alto en Si puro. Nuestros resultados TB+VCA para el gap directo (línea de trazos en Fig. 3.4) describe una dependencia lineal con Z , pero con una pendiente positiva menor (debido a la diferencia discutida anteriormente entre los valores para el gap directo de $\text{Si}_\beta\text{Sn}_{1-\beta}$, la cual son predichas tanto por los resultados TB+VCA así como también por una simple interpolación lineal), algo más cerca a los datos experimentales.

Notar que la parte lineal del ajuste cuadrático de la Ec.3.4 (línea con puntos y trazos en la Fig. 3.4), posee una pendiente aún menor, aunque no es fácil inferir cuales modificaciones sean apropiadas incorporarlas en el tratamiento TB+VCA de manera tal que se obtenga un efecto similar.

El segundo grupo de datos experimentales para el gap de energía directo mostrado en la Figura 3.4), fue reportado en el año 2012 por Beeler *et al.* en la Ref. [47]. Beeler *et al.* midieron la respuesta óptica de fotodiodos basados en estas aleaciones ternarias GeSnSi crecidas sobre Ge. Se puede observar que los cinco valores para el gap de energía directo en función del dopaje Z (mostrados como triángulos vacíos en la Figura 3.4) se encuentran ligeramente por debajo del primer grupo de datos experimentales discutidos previamente[45], pero están en acuerdo con su ajuste cuadrático dentro de su margen de error experimental.[47].

El tercero y más reciente grupo de datos experimentales para el gap de energía directo de estas aleaciones ternarias fueron obtenidos a partir de fotodetectores cercanos al infrarrojo de alto rendimiento, fabricados con capas de $\text{Ge}_{1-Z}(\text{Si}_\beta\text{Sn}_{1-\beta})_Z$ sobre Ge(100) por Chi Xu *et*

al.[157].

El gap de energía directo correspondiente aparece incluido en la Figura 3.4, el cual está representado por círculos vacíos, y se observa que son además consistentes dentro del error experimental con los resultados experimentales discutidos anteriormente.[44, 45, 47] En particular, Chi Xu *et al.*ajustaron sus datos[157] de la siguiente manera:

$$E_0(x, y) = 0.803 + (1.86 \pm 0.34)x - (2.40 \pm 1.4)y \quad (eV). \quad (3.5)$$

Por último, comparando nuestros resultados para el gap de energía con los datos experimentales incluidos en la Figura 3.4, que se discutieron previamente, hemos encontrado que nuestra predicción para el gap de energía fundamental (es decir, el gap indirecto, según nuestros cálculos) se encuentra dentro de los valores obtenidos para el gap directo en películas delgadas[45] y aún mas cercanos a los valores obtenidos recientemente en dispositivos prototipos[47, 157], sobre todo si se tiene en cuenta las relativamente grandes barras de error para los datos experimentales y sus ajustes (ver. Ecs 3.4 y 3.5). Aunque se necesitan más experimentos para determinar la verdadera naturaleza de la brecha fundamental en estas aleaciones ternarias, la similitud entre el gap directo obtenido experimentalmente con el gap indirecto obtenido a partir de nuestro cálculo TB+VCA en la Figura 3.4), es bastante sugestiva. Especialmente, teniendo en cuenta las limitaciones experimentales reportadas que dificultan la identificación clara de los gaps de energía directos e indirectos, muy cercanos en estos compuestos. De hecho, para la aleación binaria $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ se mencionó que la absorción correspondiente al gap de energía directo podría solaparse con el borde de absorción indirecto,[15, 22] dificultando así la determinación de la concentración crítica de Sn(y_c^*) para el cambio de gap indirecto a directo en estos compuestos. Esto puede explicar la gran variedad de los valores reportados para y_c^* en la literatura: a partir de Atwater *et al.*[15] cuyos experimentos de absorción óptica han predicho $0,11 < y_c^* < 0,15$, Ladrón de Guevara *et al.*[27] reportaron $0,10 < y_c^* < 0,13$ a partir de mediciones de transmitancia, D'Costa *et al.*[22] reportaron $y_c^* \sim 0,11$ con experimentos elipsometría, y recientemente Chen *et al.*[25] reportaron para la concentración crítica de Sn $y_c^* \sim 0,07$ utilizando fotoluminiscencia. Teóricamente, las predicciones para la concentración crítica de Sn para el cambio de gap indirecto a directo para la aleación binaria $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$: $y_c^* = 0,15$ en TB+VCA[31], $y_c^* = 0,17$ con un método de ondas planas con un pseudo-potencial con carga autoconsistente[132] y $y_c^* = 0,11$ con el método pseudopotenciales empíricos con factores de forma ajustables a datos experimentales[133], mientras que con el método de ondas planas aumentadas con el potencial completo combinado con un método de orbital localizado dentro de DFT: $y_c^* = 0,105$. [134]

Finalmente, podemos además comparar nuestras predicciones TB+VCA para el gap de energía indirecto con el valor estimado por D'Costa *et al.* en la Ref. [44] para una muestra de la aleación ternaria, la cual no estaba perfectamente ajustada al parámetro de red del Ge,

esto es $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.11}$ (la cual corresponde a tener: $Z = 0.51$ y $\beta = 0.785$). Simulando una heterojuntura $\text{Ge}/\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.11}$, utilizando una combinación de parámetros conocidos y extrapolados o supuestos, incluyendo: las compensaciones de banda, parámetros de bowing y potenciales de deformación para describir los efectos de deformación, se estima un gap indirecto de 1.082 eV[44]. Este último valor concuerda bien con el resultado que obtenemos con nuestra aproximación TB+ VCA, el cual predice un gap indirecto de 1.091 eV para $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.11}$.

Si, relajamos la condición de lattice-matching a la red de Ge y nos concentramos en la estructura electrónica de aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, puede presentarse una transición de gap directo a gap indirecto en función de la composición. Partiendo de la aleación binaria $\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$, con gap fundamental directo en TB+VCA[31], estudiaremos ahora aleaciones ternarias con composiciones similares. Hemos introducido los siguientes parámetros para caracterizar a las aleaciones:

- $\Delta = E_{min}(\vec{k} = \Gamma) - E_{min}(\vec{k} = L)$: representa la diferencia de energía de los mínimos de las bandas de conducción que compiten entre sí (Γ para el gap directo y L para el gap indirecto). En el rango de concentraciones estudiado tenemos que: un valor negativo ($\Delta < 0$) indicará que el gap fundamental es directo, mientras que $\Delta > 0$ indicará un gap fundamental indirecto;
- $\Delta_1^a = \frac{\Delta a}{a_{Ge}} = \frac{a(x,y) - a_{Ge}}{a_{Ge}}$: parámetro que mide la expansión (o contracción, en el caso de un valor negativo) de la red cristalina de la aleación con respecto al Ge puro;
- $\Delta_2^a = \frac{\Delta a}{a_{\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y}} = \frac{a(x,y) - a_{\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y}}{a_{\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y}}$: parámetro que mide la expansión (o contracción, en caso de un valor negativo) de la red cristalina de la aleación ternaria con respecto al parámetro de red de la aleación binaria $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y$ ($a_{\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y}$).

En la Figura 3.5, mostramos los resultados obtenidos para aleaciones con la misma composición de Ge (75%): observamos cambios suaves de la estructura electrónica en función de la concentración de Sn (o Si), tal como se observó en todos los casos presentados previamente. Sin embargo, se obtiene una transición de un gap fundamental directo para la aleación binaria $\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$, a un gap indirecto en la aleación ternaria cuando un 1% de Sn es reemplazado por Si. Además, el reemplazo de Sn por Si se encuentra acompañado por una reducción del parámetro de red de la aleación, debido a la diferencia de radios atómicos ($r_{Si} < r_{Ge} < r_{Sn}$)[146]: se obtiene una expansión de la red con respecto al Ge puro para todas las aleaciones ternarias incluidas en la Figura 3.5, mientras que con respecto a la aleación binaria se obtiene una contracción de la red.

Se observaron comportamientos similares cuando analizamos los resultados de la aleación ternaria con composición fija de Sn ($y = 0.25$), los cuales se encuentran incluidos en la Tabla 3.1, o con composición fija de Si ($x = 0.01$) mostrados en la Tabla 3.2. Notar en la Tabla 3.2,

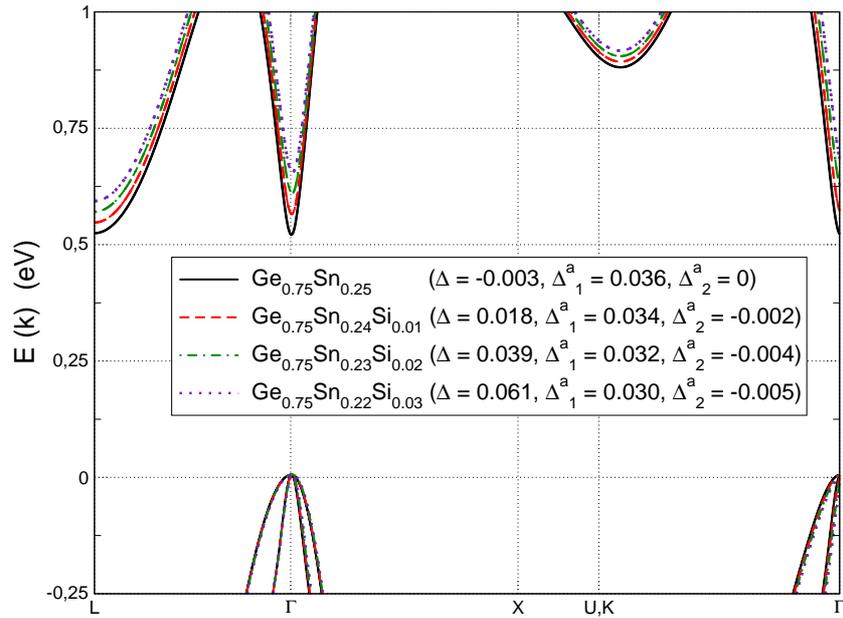


Figura 3.5: Estructura electrónica TB+VCA de aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con composición fija de Ge: $x + y = 0.25$. Ver recuadro para las composiciones detalladas de la aleación, y una tabla indicando los valores correspondientes para los siguientes parámetros: Δ (el signo indica la naturaleza del gap fundamental: $\Delta < 0$: gap directo; $\Delta > 0$: gap indirecto), y los coeficientes de expansión del parámetro de red: Δ_1^a y Δ_2^a , definidos en el texto.

Tabla 3.1: Δ y coeficientes de expansión de la red para aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con concentración fija de Sn.

$y = 0.25$ alloys	Δ (eV)	Δ_1^a	Δ_2^a
$\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	-0.003	0.0358	0
$\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.25}\text{Si}_{0.01}$	0.010	0.0355	-0.0004
$\text{Ge}_{0.73}\text{Sn}_{0.25}\text{Si}_{0.02}$	0.024	0.0351	-0.0008
$\text{Ge}_{0.72}\text{Sn}_{0.25}\text{Si}_{0.03}$	0.034	0.0347	-0.0011

que aún con presencia de Si en una aleación ternaria con un gap directo, un gap fundamental directo es alcanzable cuando se introduce suficiente Sn para reemplazar al Ge.

Tabla 3.2: Δ y coeficientes de expansión de la red para aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ con concentración fija de Si.

$x = 0.01$ alloys	Δ (eV)	Δ_1^a	Δ_2^a
$\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.24}\text{Si}_{0.01}$	0.018	0.0340	0
$\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.25}\text{Si}_{0.01}$	0.010	0.0350	0.0010
$\text{Ge}_{0.73}\text{Sn}_{0.26}\text{Si}_{0.01}$	0.003	0.0370	0.0030
$\text{Ge}_{0.72}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{0.01}$	-0.005	0.0380	0.0040

3.4 Resultados principales

Con el cálculo de la estructura electrónica realizado para las aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, hemos empleado un método que combina un cálculo de enlace fuerte y la aproximación de cristal virtual, que extendimos al caso de las aleaciones ternarias semiconductoras del grupo IV. Nuestros resultados confirman las predicciones e indicaciones experimentales de que un gap alrededor de 1 eV puede ser alcanzado con estas aleaciones ternarias, como se requiere para la cuarta capa que se prevee sumar a las celdas solares de tres junturas, con la finalidad de incrementar su eficiencia por ejemplo, para aplicaciones satelitales. Cuando las aleaciones poseen el mismo parámetro de red del sustrato (por ejemplo de Ge), hemos encontramos que las aleaciones ternarias poseen un gap fundamental indirecto, con una dependencia composicional que refleja la presencia de dos mínimos en las bandas de conducción, que compiten entre sí.

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a la publicación incluida como Anexo III, y se obtuvieron en el marco de una colaboración con los Dres. Rafael Barrio (UNAM, México) y Javier Fuhr (Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche).

**Parte II: Nuevos Superconductores:
ferropníctidos y calcogenuros de hierro,
y compuestos basados en BiS₂**

Capítulo 4

Descripción de los nuevos superconductores: modelo microscópico con 2 bandas efectivas correlacionadas

4.1 Introducción

En este capítulo introducimos un modelo microscópico mínimo que hemos empleado para describir las propiedades espectrales en el estado normal de los superconductores basados en hierro, descubiertos en 2008, y con la adaptación apropiada también lo hemos aplicado para el estudio de las propiedades de los nuevos superconductores con planos de BiS_2 , descubiertos en el año 2012. El modelo microscópico incluye dos orbitales electrónicos efectivos para describir la parte de la energía cinética del hamiltoniano y correlaciones locales intra- e inter-orbitales, U y V respectivamente. Tratamos el modelo con técnicas perturbativas para funciones de Green, cuyas ecuaciones de movimiento hemos determinado y resuelto en segundo orden de perturbaciones en las correlaciones, consideradas moderadas para estos materiales.

4.2 Modelo microscópico correlacionado

Para describir analíticamente las propiedades de los ferropnictidos y los superconductores basados en BiS_2 , hemos considerado un modelo simplificado, el cual contiene el número mínimo de grados de libertad que preservan la física esencial para energías cercanas al nivel de Fermi en

estos materiales.

Estudiamos los efectos de temperatura y dopaje sobre la estructura electrónica, usando el siguiente modelo microscópico para describir el estado normal paramagnético de estos materiales:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_{int} \quad (4.1)$$

Con esto, en esta tesis hemos modelado a los superconductores basados en hierro, y los basados en planos de BiS₂ a través de un modelo de Hubbard extendido: en el cual estarán contenidos dos orbitales electrónicos efectivos correlacionados, descrito por el Hamiltoniano \mathcal{H}_0 el cual incluye las dos bandas efectivas (denotadas como E_c y E_d) correspondientes a: i) las propuestas por Raghu *et al.*, [160] para los superconductores basados en hierro: ferropnictidos y calcogenuros de hierro, y ii) las propuestas por Usui *et al.* [108] para los superconductores LaO_{1-x}O_xBiS₂, determinados a partir de un proceso de plegado (downfolding) de la estructura electrónica DFT. En los próximos dos capítulos analizaremos las particularidades de los casos correspondientes a cada una de estas familias de materiales por separado. Además, el modelo incluye correlaciones electrónicas intra- e inter orbitales contenidas en V_{int} . Concretamente:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[E_c(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + E_d(k) d_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\sigma} \right] \quad (4.2)$$

donde los operadores $c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger$ y $d_{\vec{k}, \sigma}^\dagger$ crean un electrón en los respectivos orbitales c y d , con espín $\sigma = \uparrow, \downarrow$, y momento cristalino \vec{k} .

Para las correlaciones electrónicas, suponemos que las interacciones electrón-electrón son tipo Hubbard de corto alcance, y consideramos dos correlaciones locales en cada sitio: repulsión Coulombiana intra-orbitales U , y repulsión inter-orbitales V . Por lo tanto, V_{int} tiene la siguiente forma:

$$V_{int} = \sum_i [U (n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}) + V (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) (N_{i\uparrow} + N_{i\downarrow})] \quad (4.3)$$

Aquí: $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ and $N_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$, i denota los sitios de la red de Bravais. Notar que, en nuestros cálculos supondremos la simetría traslacional de la red de Bravais, siendo una red cuadrada formada por los iones de hierro en el caso de los compuestos ferropnictidos que estudiaremos en el Capítulo 5, o formada por los átomos de Bi en los compuestos basados en BiS₂ que estudiaremos en el Capítulo 6. En el caso de los calcogenuros de hierro, FeSe, que estudiaremos en el Capítulo 7 consideramos una red rectangular o cuadrada (dependiendo de la temperatura). Haciendo uso de las transformaciones de Fourier,

$$\begin{aligned}
 c_{i\uparrow}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_i} c_{k_1\uparrow}^\dagger \\
 d_{i\uparrow}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_1} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_i} d_{k_1\uparrow}^\dagger
 \end{aligned}$$

y de la simetría traslacional del problema, V_{int} puede ser escrito en el espacio k como:

$$\begin{aligned}
 V_{int} &= \frac{U}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left[c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow} + d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_2\uparrow} d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow} \right] \\
 &+ \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left[c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} d_{\vec{k}_3\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\uparrow} + c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow} \right] \\
 &+ \frac{V}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left[c_{\vec{k}_1\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\downarrow} d_{\vec{k}_3\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\uparrow} + c_{\vec{k}_1\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\downarrow} d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow} \right] \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

4.3 Tratamiento perturbativo del modelo microscópico

En esta sección presentaremos los resultados analíticos que obtuvimos para las funciones de Green de una partícula, a partir del tratamiento en segundo orden de perturbaciones (equivalente a una aproximación de fases al azar, RPA) del modelo presentado en la sección previa.

La densidad espectral electrónica total que será comparada con experimentos ARPES en los próximos capítulos es $A(\vec{k}, \omega)$, la cual en nuestro modelo de Hubbard extendido queda definida por:

$$A(\vec{k}, \omega) = \sum_{\sigma} A_{c\sigma}(\vec{k}, \omega) + A_{d\sigma}(\vec{k}, \omega) \quad (4.5)$$

con contribuciones de ambos orbitales electrónicos, c y d , dadas por:

$$\begin{aligned}
 A_{c\sigma}(\vec{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega) \\
 A_{d\sigma}(\vec{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} F_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega) \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

Aquí: $G_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega)$ y $F_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega)$ denotan las funciones de Green retardadas correspondientes a los electrones c y d asociados a los orbitales efectivos, es decir:

$$G_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega) = G(\vec{k}, \omega + i\delta) = \ll c_{\vec{k}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg (\omega + i\delta) \quad (4.7)$$

$$F_{\sigma}^{ret}(\vec{k}, \omega) = F(\vec{k}, \omega + i\delta) = \ll d_{\vec{k}\sigma}; d_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg (\omega + i\delta) \quad (4.8)$$

donde δ es un número infinitesimal positivo. Integrando la densidad espectral sobre la 1^{ra} zona de Brillouin (ZB), obtenemos la densidad de estados total (TDOS), o la función espectral local:

$$A(\omega) = \sum_{\vec{k} \in ZB} A(\vec{k}, \omega) \quad (4.9)$$

Para tratar el problema a temperaturas finitas empleamos las funciones de Green de Zubarev:[158]

$$\omega \ll \hat{A}; \hat{B} \gg = \frac{1}{2\pi} \langle \{\hat{A}, \hat{B}\} \rangle + \ll [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}]; \hat{B} \gg (\omega) \quad (4.10)$$

donde \hat{A} y \hat{B} son operadores fermiónicos, $\ll \hat{A}; \hat{B} \gg$ es la transformada de Fourier temporal de la función de Green $-i\theta(t-t')\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') + \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle$. Allí los operadores dependientes del tiempo aparecen en la representación de Heisenberg, y los valores de expectación de los observables a temperatura T son calculados como la traza del producto del operador densidad por el observable en cuestión, usando el ensamble estadístico apropiado a temperatura finita T (o en el estado fundamental del sistema, a $T=0$)[158]. En nuestro caso, estudiamos el estado normal del sistema a temperatura T y llenado electrónico n , y en particular evaluamos los valores medios en la fase normal paramagnética, usando el ensamble gran canónico.

Obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones de movimiento exactas acopladas para $G_{\sigma}(\vec{k}, \omega)$ y $F_{\sigma}(\vec{k}, \omega)$, respectivamente:

$$\left[\omega - E_c(\vec{k}) \right] G_{\sigma}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left[\frac{U}{N} \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) + \frac{V}{N} \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) + \frac{V}{N} \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \right] \quad (4.11)$$

$$\left[\omega - E_d(\vec{k}) \right] F_{\sigma}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \left[\frac{U}{N} \Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) + \frac{V}{N} \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) + \frac{V}{N} \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \right] \quad (4.12)$$

donde en Ec. 4.11 hemos denotado:

$$\begin{aligned} \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ccc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) = \ll c_{\vec{k}_2, \sigma} c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^{\dagger} c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg (\omega) \\ \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \sigma, \sigma}^{cdd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \\ \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{cdd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \end{aligned} \quad (4.13)$$

y en Ec. 4.12:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ddd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \\
 \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \sigma, \sigma}^{dcc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) \\
 \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{dcc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}, \omega)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

además hemos introducido la siguiente notación, arriba, por simplicidad:

$$\Gamma_{\sigma_\alpha \sigma_\beta \sigma_\gamma}^{\alpha, \beta, \gamma}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \equiv \ll c_{\alpha_{\vec{k}_2, \sigma_\alpha}} c_{\beta_{\vec{k}_1, \sigma_\beta}}^\dagger c_{\gamma_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma_\gamma}} ; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \tag{4.15}$$

donde $c_\alpha, c_\beta, c_\gamma$ describen los operadores de destrucción c o d y $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma$ sus espines (σ , o $\bar{\sigma}$), como se requiere para cada una de las ecuaciones (para mas detalles ver Apéndice C).

Notar que la solución a nivel de la aproximación de Hartree-Fock para este problema podría ser obtenida cerrando este sistema de ecuaciones de movimiento a primer orden, con una aproximación de campo medio para Γ_i ($i = 1, 6$) en términos de $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ y $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$, como lo detallamos en el Apéndice C.

En nuestro trabajo, en lugar de quedarnos con la solución de primer orden, hemos calculado las ecuaciones de movimiento para las tres funciones Γ_i ($i = 1, 3$) acopladas en primer orden a $G(\vec{k}, \omega)$, como se mostró en las ecuaciones previas; y procedimos de la misma manera para las funciones Γ_i ($i = 4, 6$) acopladas a $F(\vec{k}, \omega)$. Cada una de estas nuevas ecuaciones de movimiento de segundo orden introduce en el problema acoplamientos con tres nuevas funciones de Green de orden superior.

Para cerrar y resolver el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas en segundo orden de perturbaciones en las correlaciones, hemos usado la siguiente aproximación: todas las funciones de Green de orden superior introducidas en cada subconjunto de ecuaciones de movimiento para Γ_i ($i = 1, 3$), fueron aproximadas en campo medio en términos de Γ_i ($i = 1, 3$) y $G(\vec{k}, \omega)$ (mediante la introducción de valores medios apropiados), obteniendo un sistema cerrado de 4 ecuaciones de movimiento en 4 funciones incógnitas, de 4×4 (para mas detalles, ver Apéndice C). Procedimos de la misma manera para el subconjunto de ecuaciones de movimiento para Γ_i ($i = 4, 6$) vinculadas con $F(\vec{k}, \omega)$. Notar que esta aproximación tipo RPA lleva a un sistema cerrado de ecuaciones de movimiento en segundo orden para $G, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$; y otro análogo para $F, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6$; los cuales después de extensos cálculos analíticos pudimos resolver. En el Apéndice C detallamos las expresiones explícitas obtenidas para estas funciones de Green.

En esta tesis nos ha interesado la descripción de las propiedades electrónicas de los superconductores basados en hierro, y basados en BiS_2 , a temperatura finita. Recordemos que para un sistema termodinámico en equilibrio a temperatura T y con llenado n el valor medio

de cualquier operador puede ser calculado usando el ensamble gran canónico. Para completar nuestra solución en la aproximación RPA, el llenado total de las bandas n (o alternativamente el potencial químico μ) a temperatura T quedan determinados auto-consistentemente a través de la siguiente ecuación:

$$n(\mu) = n_c + n_d = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} \frac{d\omega}{2\pi} \left[A_c(\vec{k}, \omega) \frac{1}{e^{\beta E_c(\vec{k})} + 1} + A_d(\vec{k}, \omega) \frac{1}{e^{\beta E_d(\vec{k})} + 1} \right] \quad (4.16)$$

Así, un número considerable de conjuntos de ecuaciones acopladas debe ser resuelto autoconsistentemente, ya que el número total de electrones lo obtenemos resolviendo los dos conjuntos de funciones de Green acopladas, y además será integrada sobre muchos puntos (\vec{k}) dentro de la zona de Brillouin, y sobre todas las energías, pesadas por la función de distribución de Fermi para cada banda efectiva a temperatura T . El estado termodinámico del sistema está definido por los parámetros μ y β , el inverso de la temperatura medido en unidades de energía, es decir, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Temperatura cero, o $\beta \rightarrow \infty$, describe el estado fundamental del sistema. Notar además que en este modelo, el semi-llenado ($n = 2$) de las bandas efectivas corresponde a describir los compuestos en ausencia de dopaje de los superconductores ferropnictidos, que estudiaremos en el próximo capítulo. En el Capítulo 6, las bandas efectivas que usaremos para describir a los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, corresponde $n = x$.

Como se detalla en Apéndice C, para evaluar las funciones de Green $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ y $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$, necesitamos realizar sumatorias dobles y triples sobre la primera zona de Brillouin de la estructura cristalina. Por simplicidad, hemos supuesto una red cuadrada, como lo hecho previamente,[108, 160] y hemos evaluado las sumatorias sobre la primera BZ usando el método de Chadi-Cohen,[197] el cual se describe en el Apéndice B.

El contenido de este capítulo (y el Apéndice C) constan en el Anexo IV, y corresponde a una colaboración con los Dres. J. J. Rodríguez-Nuñez (Univ. de Carabobo, Venezuela) y R. Citro (Università di Salerno, Italia).

Capítulo 5

Dependencia con dopaje y temperatura de las propiedades espectrales de los superconductores ferropnictidos

5.1 Introducción

Usando el formalismo de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green, hemos determinado la función densidad espectral de un electrón en el estado normal paramagnético $A(\vec{k}, \omega)$ del modelo efectivo de dos orbitales correlacionado para los superconductores ferropnictidos. Para esta familia de superconductores ferropnictidos, la energía cinética y topología de la superficie de Fermi queda descrita por las dos bandas efectivas de enlace fuerte propuestas por S.Raghu *et al.*[Phys. Rev. B 77, 220503 (R) (2008)], a lo que sumamos interacciones intra e inter orbitales, vinculadas a orbitales $3d$ del hierro. Hemos estudiado la dependencia con temperatura y dopaje de la densidad de estados total, $A(\omega)$, y la densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ a lo largo de diferentes caminos dentro de la zona de Brillouin de la red cuadrada de FeAs, y comparamos nuestros resultados con experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) y otros resultados teóricos en estos materiales.

En lo que sigue, detallaremos nuestro estudio de las propiedades espectrales del estado normal de los superconductores ferropnictidos, en particular los cambios de la estructura electrónica con temperatura y dopaje, a lo largo de la zona de Brillouin. Comparamos nuestros resultados con resultados experimentales de ARPES y estudios teóricos previos, donde sea posible, y particularmente en nuestros resultados hemos podido predecir interesantes efectos dependientes de temperatura no-triviales en puntos de la zona de Brillouin, no estudiados experimentalmente con ARPES. Para esto, empleamos el modelo microscópico mínimo presentado en el Capítulo 4, el cual para los superconductores ferropnictidos incluye dos bandas efectivas propuestas en la

Ref.[160] para describir la estructura de bandas de baja energía.

5.2 Antecedentes

Para los superconductores ferropnictidos, anteriormente han sido estudiados otros modelos con dos orbitales efectivos, enfocándose en otros aspectos del problema, principalmente en las propiedades del estado superconductor. Por ejemplo, se han reportado estudios de los mecanismos de apareamiento y de la simetría del gap superconductor,[82, 161–166] estudios de las fluctuaciones de espín[82, 161, 163] y una fase de ondas de densidad de espín,[167] transición de Mott para correlaciones electrónicas fuertes,[168–170] propiedades orbitales y de la red,[170–173] etc. En nuestro caso, el modelo microscópico mínimo con dos orbitales efectivos fue tratado usando técnicas perturbativas para determinar las funciones de Green del estado normal relevantes, y la correspondiente densidad espectral electrónica dependiente de temperatura. Podemos resaltar además, que a diferencia de otras técnicas analíticas, en nuestro tratamiento obtuvimos una autoenergía que depende del momento cristalino \vec{k} , lo cual nos habilita a explorar propiedades del estado normal a lo largo de la zona de Brillouin, como lo discutiremos en las próximas secciones. En los superconductores ferropnictidos, el tratamiento perturbativo se justifica por las estimaciones previas de valores intermedios para la correlaciones electrónicas, basados tanto en cálculos teóricos como en resultados experimentales. Por ejemplo, entre los estudios teóricos de los efectos de las correlaciones en la estructura electrónica de materiales ferropnictidos, cálculos usando una combinación de LDA con Teoría de Campo Medio Dinámico (DMFT) para REOFeAs (RE = La, Ce, Pr, and Nd),[174] estimaron un valor para la correlación local de Hubbard: $U \sim 3.69$ eV. Refs.[63, 175] estimaron que con $U = 4$ eV, con un ancho para las bandas de Fe $W_{Fe} = 3$ eV, obtenido de LDA, y una energía para el acoplamiento de Hund $J = 0.7$ eV, los resultados de ARPES para el estado normal podrían ser descriptos con LDA+DMFT, y los mismos valores para las correlaciones electrónicas fueron adoptados para el estudio del estado superconductor en la Ref.[176]. Además, se concluyó[175] que un aumento pequeño de la repulsión de Hubbard hasta $U = 4.5$ eV podría transformar al sistema en un aislante de Mott. Esto último es distinto a otras predicciones usando LDA+DMFT,[177–180] en las cuales se ha reportado que el sistema permanece en su estado metálico y no se transforma en un aislante de Mott aún incrementando U hasta 5 eV, con $W_{Fe} = 4$ eV y $J = 0.7$ eV; mientras que para $J = 0$ se obtiene una estructura electrónica con características de correlaciones electrónicas mucho mas débiles, con un factor de normalización del peso de quasi-partícula $Z \sim 0.8$. [180]

Experimentalmente, tal como se mencionó antes, una de las mejores formas de explorar las correlaciones electrónicas es estudiando la estructura electrónica cerca del nivel de Fermi usando ARPES: extrayendo las velocidades de Fermi dependientes de momento, uno puede calcular renormalización de la masa electrónica. A partir de estas mediciones, un factor de renormal-

ización de masa entre 1.5 y 2.5 se encontró en compuestos 122 de la forma $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, dependiendo de la capa de la superficie de Fermi analizada,[181–184] reportes similares de 1.3 - 2.1 para compuestos 1111 y 122 de la forma ReFePnO y AeFe_2Pn_2 (Re= tierra rara, Ae= tierra alcalina, Pn = As, P).[80, 185, 186] Por otro lado, mediciones de ARPES en los compuestos 11 (FeSe) mostraron un factor de renormalización de masa mayor: aproximadamente de 4 a 20.[187] Además, existen estimaciones para U usando experimentos de absorción de Rayos-X: las cuales ubican a este por debajo de ~ 4 eV.[188, 189] Estudios ópticos e infrarrojos[83] indicaron que los superconductores ferropnictidos son sistemas electrónicos moderadamente correlacionados.

Con respecto al modelo mínimo de dos orbitales de la Ref.[160] usando por nosotros, el ancho de banda total de la estructura de bandas no-interactuante es de aproximadamente 12 eV, y previamente para este mismo modelo han sido adoptados valores $U/W = 0.2 - 0.5$. [82, 161] Con la inclusión de acoplamiento de Hund e interacciones de Coulomb locales, se predijo una transition metal-aislante de Mott para una interacción crítica $U_c/W \sim 2.66/(1 + J/U)$, [169] si $J/U < 0.01$, con una disminución de U_c para J mayores: de lo cual se dedujo que el efecto del incremento del acoplamiento de Hund sobre el valor crítico U_c es similar al efecto de tener mas orbitales degenerados en un modelo de Hubbard multi-orbital,[169] debilitando efectivamente el efecto de las correlaciones [180] y estabilizando un estado metálico.[169]

Además de los modelos con dos orbitales efectivos para superconductores ferropnictidos, tal como se mencionó anteriormente, se han propuesto otros modelos efectivos multi-orbitales.[8] Entre estos podemos mencionar: un modelo con tres orbitales discutido en la Ref.[91], el cual dá un apareamiento tipo onda- p de triplete de espín, en contradicción al carácter tipo onda s extendida, la cual es ampliamente aceptada actualmente para describir la superconductividad en los superconductores ferropnictidos. Otro hamiltoniano con tres orbitales fue construido incluyendo los orbitales $3d$ para el Fe: xz, yz y xy [191], y se comparó con el modelo de dos orbitales de la Ref.[160]. Este modelo de tres orbitales incluyó mejoras de los inconvenientes que se habían reportado para el modelo con dos orbitales, relacionados con los pesos relativos de cada orbital sobre la superficie de Fermi. Además, se estudiaron otros modelos con cuatro-orbitales[169] y cinco-orbitales[8, 63, 82, 176, 192, 193]. Sin embargo, el modelo con dos orbitales efectivos de la Ref.[160] es reconocido aún como un modelo mínimo útil para describir las principales características de la física de baja energía de los superconductores ferropnictidos.[162, 163, 169, 170]

5.3 Modelo de Raghu *et al.* para los orbitales efectivos de superconductores ferropnictidos

Con la finalidad de estudiar las propiedades de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ y sus compuestos relacionados, ha sido necesario construir un modelo simple (mínimo) el cual contenga el menor número de grados de libertad que preserven la física esencial del problema. Ya que la mayoría de las familias de superconductores ferropnictidos contienen planos de Fe- X ($X = \text{As}, \text{P}, \text{Se}, \text{etc}$), muchos trabajos previos se enfocaron en estas capas. Los cálculos de estructura de bandas (por ejemplo Ref.[75]) mostraron que los orbitales $3d$ de Fe contienen el mayor peso espectral en la superficie de Fermi (ver Figura 1.4). De estos orbitales $3d$, los orbitales d_{xz} y d_{yz} contienen el mayor peso espectral en los bolsillos de agujeros y electrones (ver Figura 5.1(c)). Considerando que estos dos orbitales son un buen punto de partida para la construcción de un modelo mínimo para estos materiales, Raghu *et al.*[160], propusieron dicho modelo, el cual nosotros hemos considerado como punto de partida en nuestro modelo de dos orbitales correlacionados.

De acuerdo con resultados obtenidos a partir de cálculos LDA,[62, 66] y datos experimentales de ARPES,[194] la estructura electrónica de los sistemas FeAs cerca del nivel de Fermi está caracterizada por dos bolsillos de agujeros en el centro de la zona de Brillouin (Γ) y por dos bolsillos de electrones alrededor del punto M , considerando una celda unidad con 2 átomos de Fe. El tamaño de los bolsillos de agujeros y electrón son aproximadamente iguales. Tal estructura es característica de la mayoría de los compuestos FeAs que han sido investigados,[67–71] lo cual permite describir a la mayoría de estos materiales a partir de un mismo modelo mínimo. En particular, el modelo de enlace fuerte propuesto por Raghu *et al.*,[160] ha mostrado ser adecuado para reproducir correctamente la superficie de Fermi de los compuestos FeAs. Originalmente el modelo fue construido considerando un átomo de Fe por celda unidad, y dos orbitales degenerados por sitio de Fe de una red cuadrada formado por átomos de Fe. Raghu *et al.*[160], ajustaron los parámetros de enlace fuerte para las bandas sin correlaciones, para obtener una estructura de bandas efectiva, la cual después de hacer un plegado (folding) de la superficie de Fermi de manera de obtener una zona de Brillouin con dos átomos de Fe por celda unidad, exhibe dos bolsillos de agujeros alrededor del punto Γ y dos bolsillos de electrones alrededor del punto M . Varios trabajos recientes confirmaron que este modelo mínimo con dos orbitales efectivos es capaz de reproducir correctamente la topología de la superficie de Fermi observada experimentalmente, así como también las singularidades de van Hove obtenidas en otros cálculos de estructura electrónica.[161] Además, este modelo mostró ser adecuado para describir la simetría para el gap superconductor aceptado actualmente en estos materiales: onda s extendida, así como también otros detalles de la fase superconductora.[82, 161–166, 230]

Las dos bandas efectivas de enlace fuerte propuestas para los compuestos de FeAs en la Ref.[160] tienen la siguiente forma funcional:

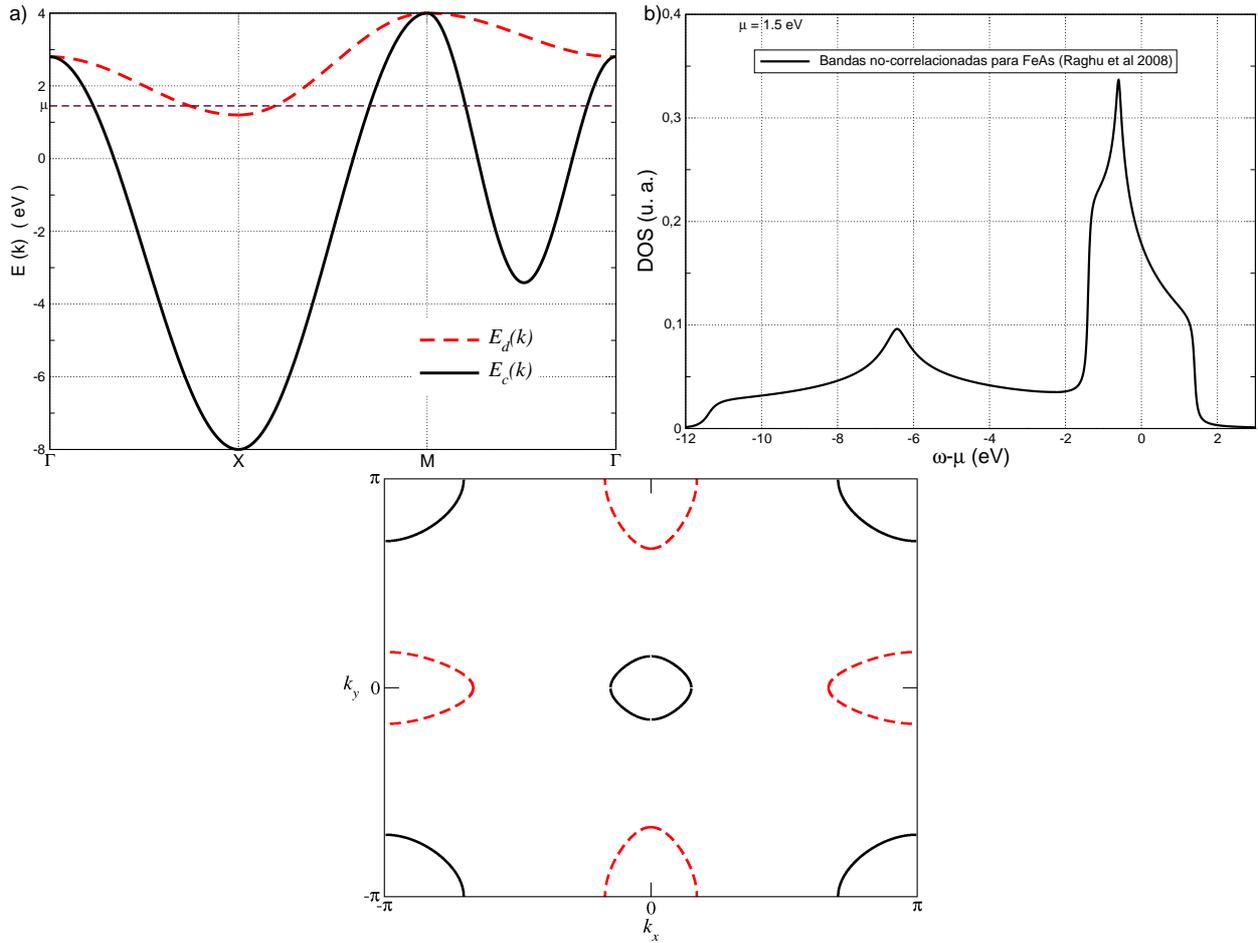


Figura 5.1: Modelo efectivo no-correlacionado para ferropnictidos: (a) Bandas efectivas para ferropnictidos, propuestas en Ref.[160]. (b) Densidad de estados correspondiente a las bandas electrónicas no-correlacionadas en ferropnictidos reproducida de Ref.[160]. (c) Topología de la superficie de Fermi característica de los compuestos parentales ($n = 2$). Aquí consideramos la superficie de Fermi grande, es decir, con un átomo de hierro por celda unidad, como en Ref.[160].

$$E_d(\vec{k}) = \epsilon_+(\vec{k}) \pm \sqrt{\epsilon_-^2(\vec{k}) + \epsilon_{xy}^2(\vec{k})} - \mu \quad (5.1)$$

donde μ es el potencial químico, en los resultados que presentaremos en las siguientes secciones escribiremos estas energías medidas con respecto a μ , ya que hemos adoptado un ensamble gran canónico en nuestro tratamiento para las funciones de Green del sistema. σ denota los grados de libertad de espín, y

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\pm}(\vec{k}) &= \frac{\epsilon_x(\vec{k}) \pm \epsilon_y(\vec{k})}{2} & (5.2) \\
 \epsilon_{xy}(\vec{k}) &= -4t_4 \sin(k_x) \sin(k_y) \\
 \epsilon_x(\vec{k}) &= -2t_1 \cos(k_x) - 2t_2 \cos(k_y) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y) \\
 \epsilon_y(\vec{k}) &= -2t_2 \cos(k_x) - 2t_1 \cos(k_y) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y)
 \end{aligned}$$

donde los parámetros $t_i, i = 1, 4$, representan las amplitudes de hopping entre sitios de la red cuadrada conformada por átomos de Fe. En la figura mostramos la densidad de estados total del modelo efectivo no-correlacionado, 5.1 la cual hemos reproducido de la Ref.[160].

5.4 Resultados y discusión

En esta sección presentamos nuestros resultados para la estructura electrónica para diferentes valores de temperatura y dopaje, obtenidos para el estado normal de los superconductores ferropníctidos usando el modelo de Hubbard extendido y nuestro tratamiento analítico presentados en el Capítulo 4 y Anexo 4, y los comparamos con resultados disponibles: tanto experimentales de ARPES, y de estudios teóricos. Los sistemas de ecuaciones auto-consistentes obtenidos para las funciones de Green detallados en el Capítulo 4, fueron resueltos numéricamente usando los siguientes parámetros de interacción de enlace fuerte: $t_1 = -1$ eV, $t_2 = 1.3$ eV, $t_3 = t_4 = -0.85$ eV, los cuales fueron adoptados en la Ref.[160]. En las descripciones de las figuras, especificaremos el orden de precisión, ν , usado en el método de generación de puntos especiales dentro de la zona de Brillouin de Chadi-Cohen,[197] el cual usamos para efectuar las sumatorias sobre la zona de Brillouin requeridas. Vale la pena mencionar que hemos encontrado una buena convergencia de nuestros resultados usando el séptimo orden ($\nu = 7$) del método de Chadi-Cohen.[197] Sin embargo, para mejorar la precisión de nuestros resultados, las densidades de estados totales y las funciones espectrales que mostraremos las obtuvimos usando el noveno u octavo orden, respectivamente. Podemos mencionar además que usar un orden $\nu = 8$ para una zona de Brillouin correspondiente a una red cuadrada implica el uso de 8256 puntos especiales, mientras que $\nu = 9$ implica usar unos 32896 puntos especiales.[197]

Comenzaremos analizando en la subsección 5.4.1 el efecto de las correlaciones electrónicas en nuestro modelo, comparando nuestros cálculos de la densidad de estados total con resultados conocidos previamente, como por ejemplo datos experimentales disponibles para los compuestos 1111 y 122, con la finalidad de obtener una estimación cualitativa de las magnitudes relevantes de U y V en el modelo.

Luego, en la subsección 5.4.1.1 mostraremos la dependencia con momento de la función densidad espectral a lo largo de caminos de simetría dentro de la zona de Brillouin(BZ) para una

red cuadrada, comparando nuestros resultados con datos de ARPES reportados. Para permitir una comparación directa entre nuestros resultados y los obtenidos por ARPES, hemos adoptado el mismo tratamiento para nuestros datos: es decir, todas las densidades espectrales que presentamos en esta sección (las cuales denotaremos como $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$) han sido convolucionadas con una resolución experimental para la energía de 30 meV, y además una vez convolucionadas las hemos multiplicado por la función de Fermi-Dirac $f_{FD}(\omega)$ a la temperatura T , tal como se hizo en las referencias experimentales que citaremos para comparación.

Posteriormente, en la subsección 5.4.2 estudiamos los efectos del dopaje con agujeros y electrones en términos de nuestro modelo, y comparamos nuestros resultados con las propiedades electrónicas observadas en ARPES para los superconductores ferropnictidos. Finalmente, en la subsección 5.4.3 estudiamos y comparamos con datos experimentales disponibles, la dependencia con la temperatura de la densidad de estados total y de la densidad espectral en los puntos de la BZ mas relevantes.

5.4.1 Efecto de las interacciones de Coulomb intra- e inter-orbitales sobre la densidad de estados total $A(\omega)$

Como discutimos en la Sección 5.2, trabajos de investigación teóricos y experimentales previos estimaron valores intermedios para la correlaciones electrónicas en superconductores ferropnictidos. Concretamente, la mayoría de estos ubican a la repulsión de Hubbard local intra-orbital en el rango entre $U \sim 3.69$ eV[174] y $U = 4.5$ eV,[175, 180], mientras que experimentos de absorción de Rayos-X sugieren un valor $U \leq 4$ eV.[188, 189] Para las correlaciones inter-orbitales V se han estimado valores similares a partir de cálculos para los compuestos FeSe.[193]

Hemos analizado de forma separada los efectos de los parámetros de correlación intra- e inter- orbitales incluidos en nuestro modelo. Primero, en la Figura 5.2 mostramos la densidad de estados total $A(\omega)$, para diferentes valores de U y fijando el valor de V : $V = 3.5eV$, a semi-llenado $n = 2$ y temperatura $T = 20$ K. Encontramos una notable reducción del peso espectral en el nivel de Fermi en el rango de $U = 3.7 - 3.9$ eV, con una redistribución de peso espectral importante alrededor del nivel de Fermi.

En la Figura 5.3, nos enfocamos en el efecto de la interacción de Coulomb inter-orbital V sobre la densidad de estados total. Notar que la densidad de estados total es casi independiente de V , en el rango de valores U que hemos analizado. Por lo tanto, podemos confirmar que las interacción de Coulomb más relevante en los sistemas 1111 y 122 es de hecho la repulsión intra-orbital U , lo cual está de acuerdo con trabajos de investigación previos.[59, 166]

En lo que sigue, nos centramos en el estudio de la dependencia de la estructura electrónica con el momento cristalino, dopaje y la temperatura, manteniendo fijada la interacciones de Coulomb locales como: $U = V \sim 3.50$ eV, los cuales son valores típicos para las correlaciones

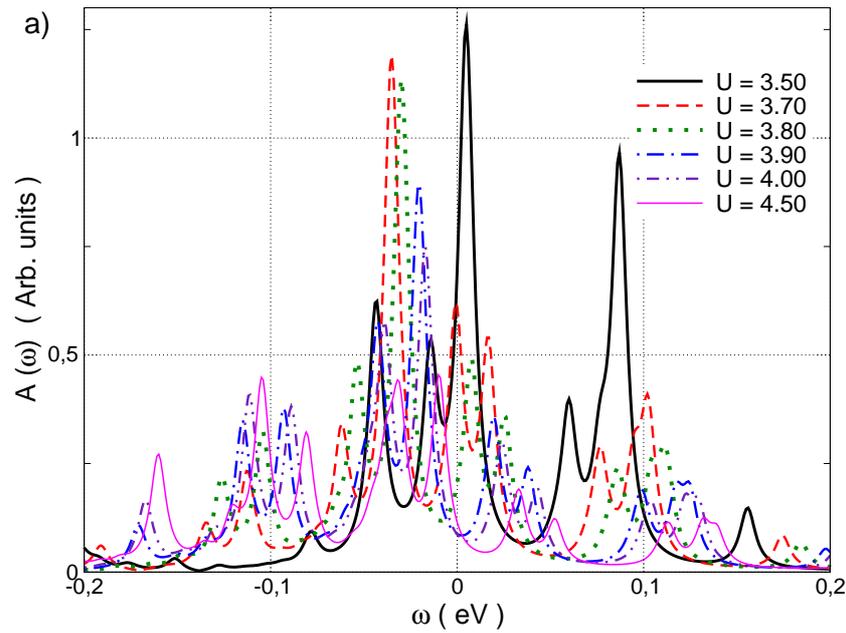


Figura 5.2: Dependencia de la densidad de estados (DOS) total con la repulsión intra-orbitales U , a semi-llenado: $n = 2$, y temperatura: $T = 20$ K. Otros parámetros: $V = 3.50$ eV; y como en Ref. [160]: $t_1 = -1.0$, $t_2 = 1.3$, $t_3 = t_4 = -0.85$ (en eV).

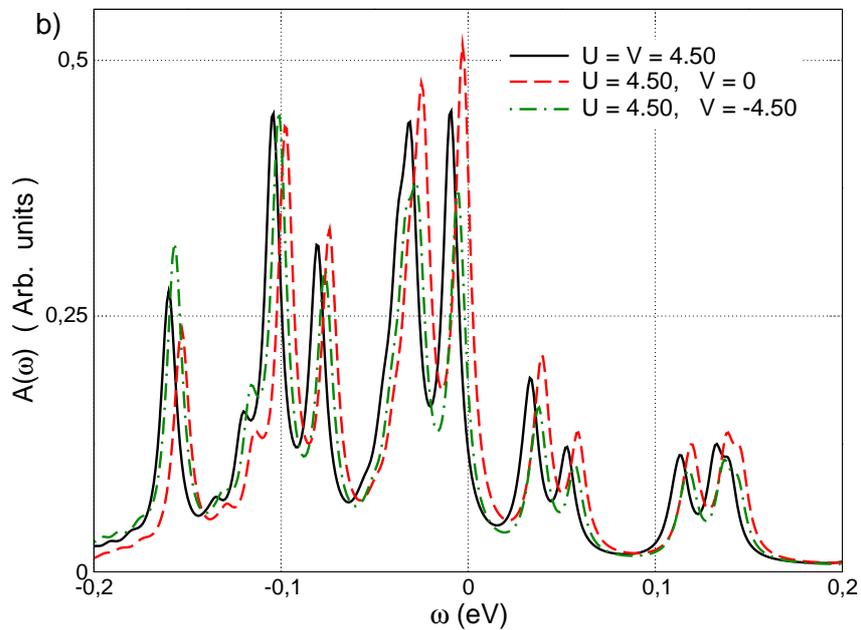


Figura 5.3: Dependencia de la DOS total con la interacción Coulombiana inter-orbitales (inter-sitios) V , para un valor fijo $U = 4.5$ eV. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

intermedias en superconductores ferropnictidos, como se ha discutido en trabajos previos.[180, 188, 189, 198] Siendo el ancho de banda total $W \sim 12$ eV para la estructura de bandas efectivas no-interactuantes de la Ref.[160], el valor $U = 3.5$ eV corresponde aproximadamente a $0.29W$.

5.4.1.1 Dependencia con momento de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$

En nuestro análisis del modelo de Hubbard extendido con dos orbitales incluimos el cálculo de la función espectral de una partícula. En esta sección, mostramos nuestros resultados para la estructura electrónica a lo largo de dos caminos dentro de la BZ, específicamente a lo largo del camino $\Gamma - X$ en la Figura 5.4, y lo largo del camino $\Gamma - M$ en la Figura 5.5, donde: $\Gamma = (0, 0)$, $X = (\pi, 0)$ y $M = (\pi, \pi)$. Estos caminos fueron elegidos ya que así podemos comparar nuestros resultados con datos de ARPES disponibles, en particular aquellos de las Refs. [194], [199], [200] y [201]. Concretamente, aquí mostramos la evolución de la función espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en función del momento \vec{k} , a temperatura baja: $T = 20$ K, y semi-llenado: $n = 2$ (el cual describe los compuestos parentales).

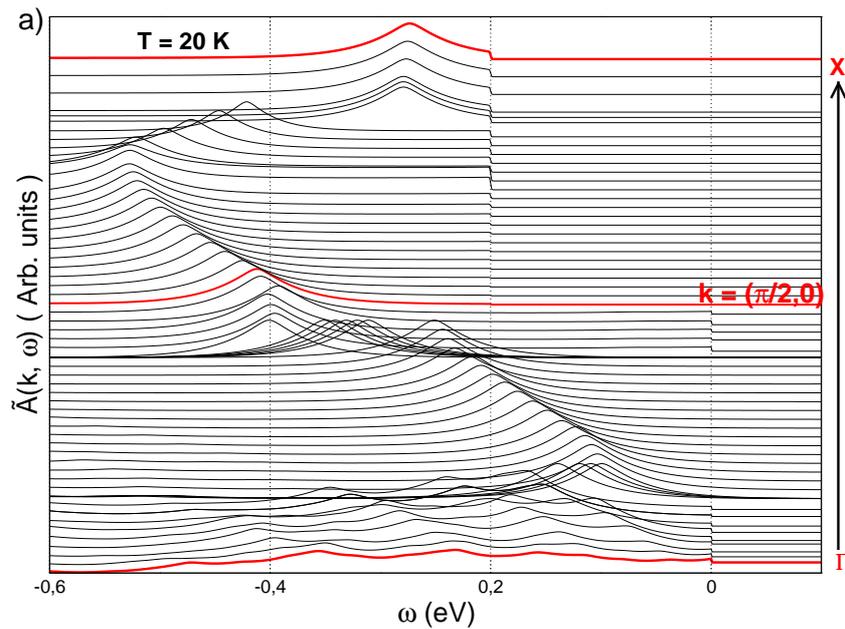


Figura 5.4: Densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ (i.e. convolucionada con una resolución experimental para la energía de 30 meV, y multiplicada por la función de Fermi-Dirac $f_{FD}(\omega)$, como en experimentos) en función de la energía ω , para diferentes puntos dentro de la zona de Brillouin (mostrados desplazados verticalmente) a lo largo del camino de simetría desde Γ (curva inferior) hasta X (curva superior). A $T = 20$ K, y $n = 2$ (como en Ref.[194]). Aquí: $U = V = 3.5eV$; $\mu = 0.15eV$. Orden usado para las sumatorias de Chadi-Cohen: $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

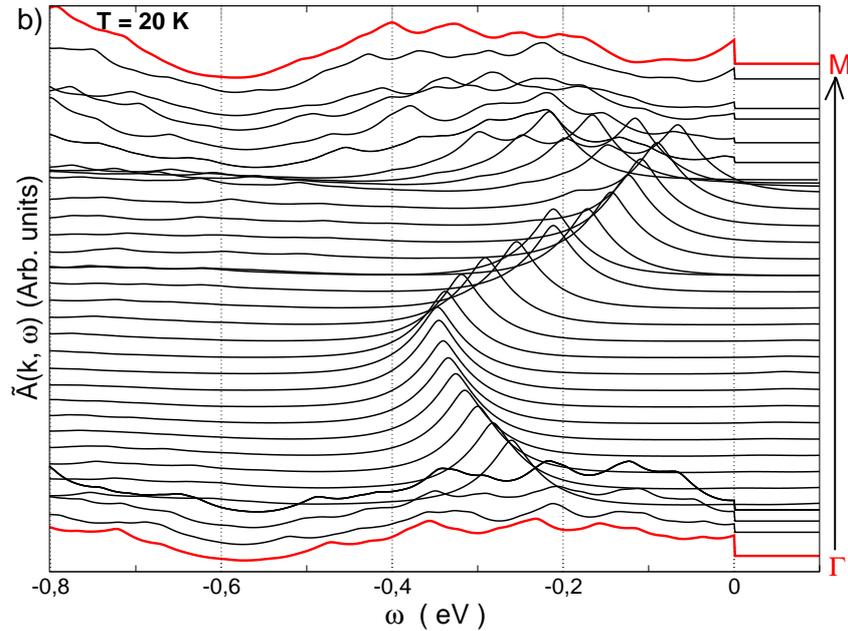


Figura 5.5: $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ en función de ω , para diferentes puntos a lo largo del camino Γ -M. Otros parámetros como en Fig. 5.4.

En particular, en la Figura 5.4 notar que una estructura de múltiples picos relativamente plana, evoluciona a un pico muy marcado en el nivel de Fermi en el punto X . En acuerdo con experimentos ARPES a lo largo de $\Gamma - X$, por ejemplo, en compuestos 1111,[194] en $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [200] y en compuestos 122,[201] durante su evolución, el pico principal describe una trayectoria tipo S, incluyendo un régimen intermedio con una estructura de dos picos, aunque en los experimentos el ancho y la intensidad de estas características son dependientes del material estudiado.

A lo largo del camino $\Gamma - M$, en la Figura 5.5 notar como una estructura plana relativamente ancha cerca del punto Γ y cerca del punto M , para puntos intermedios dentro de camino desarrolla una estructura tipo pico la cual describe una trayectoria similar a las reportadas en experimentos de ARPES: [67, 201] en particular, ésta reproduce la evolución de los picos de ARPES en LaFeAsO los cuales fueron asignados a dos bandas de energía vinculadas a estados de volumen en la Ref. [67], donde además se observó una segunda estructura tipo picos mas cercana al nivel de Fermi pero estando relacionadas con estados de superficie. Recientemente, se reportaron experimentos de ARPES en monocristales de FeSe [98] curvas de distribución de energía muy similares a lo largo de $\Gamma - M$.

Es importante mencionar que los resultados de la densidad espectral mostrados en las Figuras 5.4 y 5.5 incluyen efectos de renormalización debido a las correlaciones, las cuales son tomadas en cuenta en nuestro tratamiento analítico, concretamente por las autoenergías elec-

trónicas obtenidas, las cuales son discutidas en la Sección 5.4.4, y dependen explícitamente del momento cristalino k , así como también de la temperatura y el dopaje. Tales efectos de renormalización de bandas, implican cambios sobre la estructura de bandas electrónica no-interactuante del modelo mínimo propuesto en la Ref. [160] (en particular, en su Figura 2a). Efectos de renormalización de masa en los superconductores ferropnictidos, han sido reportados en varios experimentos de ARPES: por ejemplo, en las Refs. [72, 181, 201].

5.4.2 Efectos del dopaje sobre la estructura electrónica

5.4.2.1 Dependencia con dopaje de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$

En esta sección analizamos el efecto del llenado de las bandas (o dopaje) sobre la densidad espectral, analizando los principales cambios en $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, fijando \vec{k} en los puntos de alta simetría de la BZ relevantes los cuales han sido estudiados experimentalmente. En particular, comparamos nuestros resultados con datos de ARPES[202] y con experimentos de fotoemisión de bandas de valencia integrada en ángulos [203] en monocristales de BaFe_2As_2 : sin dopaje, dopados con Co (dopaje con electrones), y dopados con K (dopaje con agujeros), en los cuales se observó un efecto asimétrico entre el dopaje con electrones y agujeros,[202, 203] lo cual confirma indicaciones previas de experimentos de transporte y efecto Hall.[204] Realizamos un estudio sistemático cubriendo un rango amplio de dopajes con electrones y agujeros, los cuales corresponden a tener mas o menos electrones en el sistema con respecto al semi-llenado ($n = 2$). En nuestros cálculos fijamos el llenado de las bandas $n = 2 \pm \delta$ (siendo δ el parámetro de dopaje), mientras que el potencial químico se obtuvo auto-consistentemente de acuerdo con la Ec. 4.16.

En la Figura 5.6, mostramos la densidad espectral para tres casos, los cuales corresponden a los llenados de los compuestos BaFe_2As_2 estudiados en las Refs.[202, 203]: el compuesto sin dopaje ($n = 2$), dopado con agujeros ($n = 1.85$), y dopado con electrones ($n = 2.25$), en los puntos de la zona de Brillouin Γ y M . Tal como se observó experimentalmente,[203] en Γ (mostrado en la Figura 5.6) observamos dos picos principales (además de unos pocos otros picos, los cuales presentan intensidades mas bajas): uno de ellos centrado en la energía de enlace 0.55 eV para el compuesto con dopaje, y el otro cerca del nivel de Fermi, los cuales se mueven de sus posiciones de acuerdo con el dopaje siguiendo las mismas tendencias observadas experimentalmente. Concretamente, el pico en $\omega \sim -0.55$ eV para el compuesto sin dopaje, aparece desplazado mas lejos del nivel de Fermi: en $\omega \sim -0.60$ eV para el compuesto dopado con electrones, mientras que para el compuesto dopado con agujeros este pico se desplaza en la dirección opuesta: hacia $\omega \sim -0.50$ eV. De hecho, en Γ todo el espectro parece moverse de forma análoga en función del dopaje. Por lo tanto, a pesar de los efectos de renormalización de las bandas debido a las correlaciones electrónicas incluidas en nuestro nivel de aproximación (tal como lo mostramos en la Sección 5.4.4), efectos asimétricos electron-agujero como los obser-

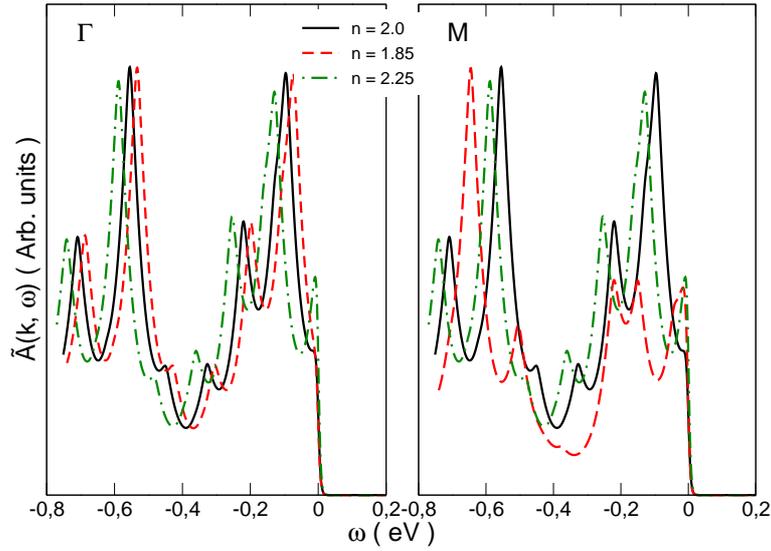


Figura 5.6: Comparación de los efectos de dopaje con electrones y agujeros sobre la densidad espectral $\tilde{A}(k, \omega)$, en los puntos Γ y M . $T = 40$ K, $U = V = 3.50eV$, $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

vados experimentalmente[202, 203] están presentes en la estructura de bandas renormalizada de nuestro modelo: lo cual indica un corrimiento del potencial químico tipo banda rígida en Γ cuando al sistema se aplica dopaje químico, aunque en direcciones opuestas dependiendo del signo de la carga, es decir, el fondo de la banda se desplaza a energías de enlace menores o mayores con respecto al nivel de Fermi, respectivamente, bajo dopaje de agujeros o electrones, tal como uno esperaría si la estructura de bandas no se modificara con el dopaje. Con respecto a las densidades espectrales en M , mostradas en la Figura 5.6, la situación se observa diferente: aunque se observa la misma tendencia en los corrimientos del peso espectral con respecto al signo del dopaje para la parte del espectro correspondiente a energías más cercanas al nivel de Fermi ($\omega > -0.4$ eV), con dopaje se observa una importante redistribución del peso espectral.

En la Figura 5.7 nos centramos en la densidad espectral en M , para energías cercanas al nivel de Fermi: en un rango similar al que se estudió en la Ref.[202], y mostramos nuestros resultados para más valores de dopaje: (a) para dopaje con agujeros, y en (b) para dopaje con electrones. Notar en este rango de energías que la naturaleza de la redistribución del peso espectral que toma lugar con dopaje, está en acuerdo cualitativo con los datos reportados.[202] Con el incremento del dopaje con electrones, se transfiere peso espectral de energías más bajas hacia el nivel de Fermi. Mientras tanto, con el incremento del dopaje con agujeros obtenemos un aumento suave del peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi mientras que otros estados son empujados hacia energías más bajas.

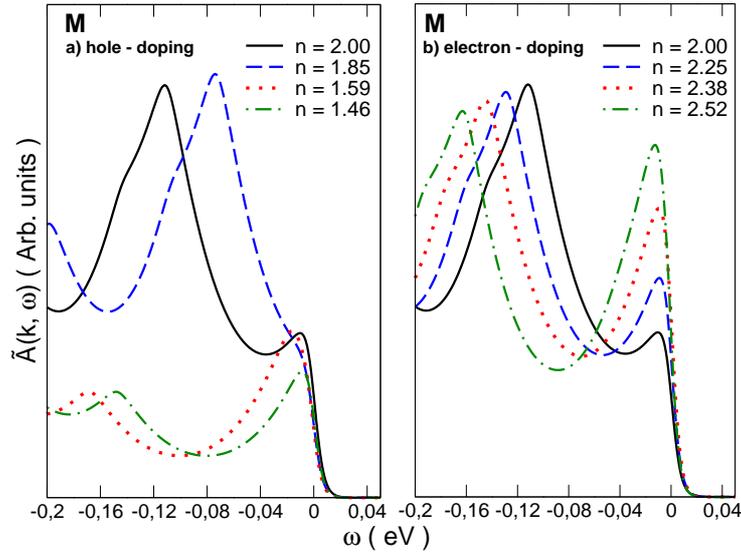


Figura 5.7: Efecto de a) dopaje con agujeros y b) dopaje con electrones sobre la densidad espectral $\tilde{A}(k, \omega)$, en el punto M . $T = 40$ K, $U = V = 3.50$ eV. $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

5.4.2.2 Dependencia con dopaje de la densidad de estados $A(\omega)$, y transiciones de Lifshitz para la topología de la superficie de Fermi

En esta sección estudiamos el efecto del dopaje sobre la densidad de estados total (DOS). Primero, discutimos el efecto del dopaje con agujeros sobre la DOS. En la Figura 5.8, mostramos la DOS para dopajes δ entre 0 y 0.26. Notar que con el incremento del dopaje con agujeros, hay un corrimiento de todos los picos hacia el nivel de Fermi tipo banda rígida, por lo tanto aumentando el peso espectral allí, esta observación está en acuerdo con experimentos ARPES en la Ref.[202]: donde un estudio sistemático del corrimiento del potencial químico en función del dopaje con portadores en un compuesto basado en BaFe_2As_2 , demostró un corrimiento suave del potencial químico con el dopaje. La dependencia del potencial químico con el llenado de las bandas lo mostramos en el recuadro incluido en la Figura 5.8.

En la Figura 5.9 (a) comparamos el efecto de dopaje con agujeros vs. dopaje con electrones sobre la DOS. Como se discutió arriba, el dopaje con agujeros corre a la estructura electrónica hacia el nivel de Fermi, mientras que, cuando al sistema se le dopa con electrones, $n = 2.12$ y $n = 2.25$ en la figura, se observa que el fondo de la estructura electrónica es desplazada hacia energías de enlace más altas. Notar que para valores de dopaje con electrones mayores, por ejemplo $n = 2.25$, un pico intenso aparece en el nivel de Fermi.

Para comparar nuestros resultados con aquellos en la Ref.[202], en la Figura 5.9 (b) graficamos el corrimiento del potencial químico: $\delta\mu = \mu(n) - \mu(n = 2)$ con respecto al compuesto

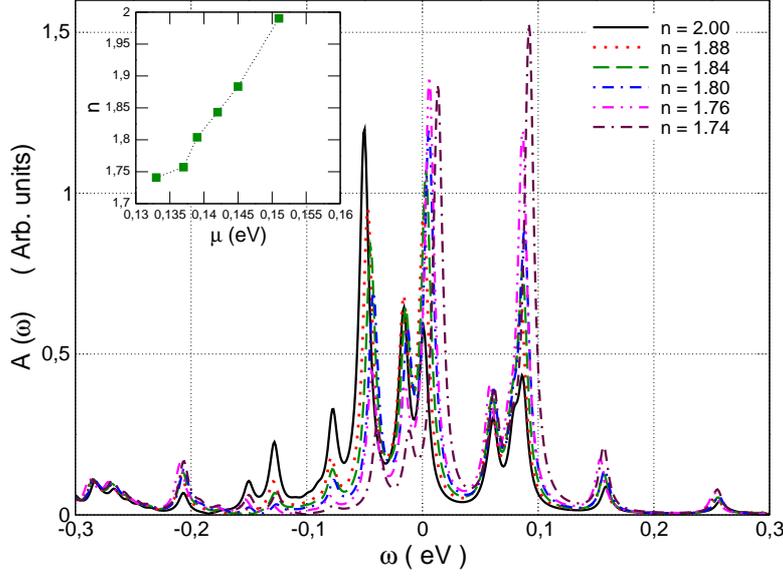


Figura 5.8: DOS total $A(\omega)$, para diferentes valores de dopaje con agujeros (indicados en la figura) a $T = 20$ K, y $U = V = 3.50$ eV. Otros parámetros como en Fig. 5.2. Inset: dependencia del potencial químico con el llenado total de las bandas.

sin dopaje, en función de la densidad de portadores (dopantes): $\delta n = n - 2$. Tal se indica en la Ref.[202], los corrimientos del potencial químico experimentales, el cual nosotros denotamos como $\Delta\mu_{CLS}$, pueden ser obtenidos a partir de la dependencia con el dopaje de los corrimientos de los niveles del núcleo asociados a los orbitales As-3d medidos (ΔE_{CLS}) reportados en su Figura 3(b): usando la fórmula $\Delta\mu_{CLS} = -\Delta E_{CLS} + (\Delta V_M + \Delta E_R)$, donde $(\Delta V_M + \Delta E_R)$ dá cuenta sobre los cambios producidos por el dopaje sobre el potencial de Madelung y en el apantallamiento de los portadores en el núcleo, respectivamente, y suponiendo que los cambios de valencia en As son despreciables. Usando los corrimientos de los niveles del núcleo de los As-3d y la diferencia $(\Delta V_M + \Delta E_R)$ reportados en la Fig.3(b) de la Ref.[202], nosotros hemos calculado los corrimientos del potencial químico derivados a partir de los datos para el corrimiento de los niveles del núcleo $\Delta\mu_{CLS}$ correspondientes a los siete compuestos estudiados experimentalmente, y los hemos graficado en nuestra Figura 5.9(b). Una comparación con los resultados teóricos obtenidos en nuestra aproximación, muestra que la asimetría y especialmente los diferentes signos que exhiben los corrimientos del potencial químico para el dopaje con electrones y agujeros son descriptos, en acuerdo con los experimentos.[80, 202] Notar que nuestros resultados teóricos además describen la dependencia monótona correcta del corrimiento del potencial químico en función del dopaje para todas las muestras, y un acuerdo cualitativo se obtiene además dentro las barras de error de $\Delta\mu_{CLS}$ para todas las muestras dopadas con electrones así como también para la muestra con el mayor dopaje con agujeros. Para completar

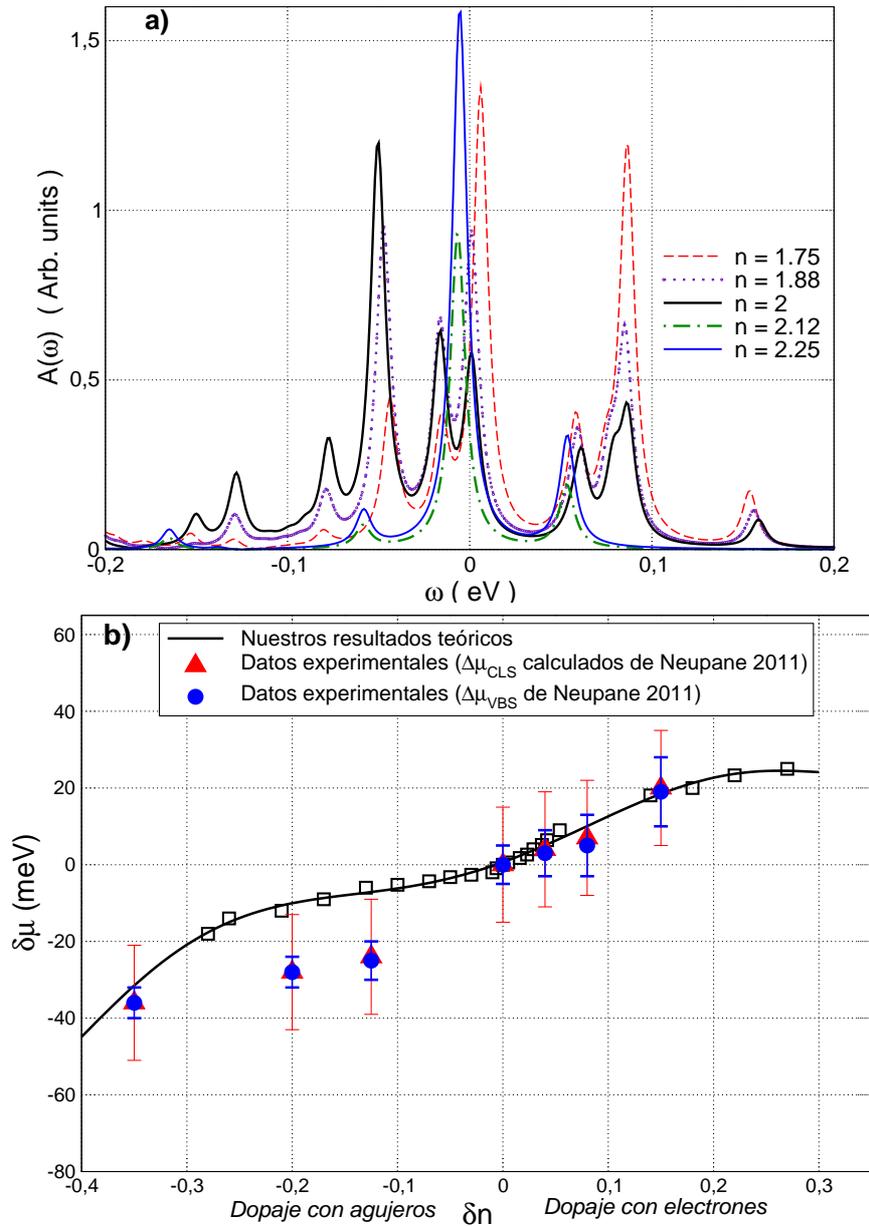


Figura 5.9: Dopaje con electrones vs. dopaje con agujeros. (a) Efecto sobre la DOS total. (b) Corrimiento del potencial químico en función de la densidad de portadores (dopantes), con respecto al compuesto precursor. Para los datos experimentales mostrados, obtenidos a partir de los datos reportados para el corrimiento de los niveles del núcleo $\Delta\mu_{CLS}$ (triángulos sólidos) y los corrimientos de la banda de valencia $\Delta\mu_{VBS}$ (círculos sólidos), la densidad de portadores está dada como $x/2$ (por Fe): ya sea para $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ o $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, respectivamente para dopaje con electrones o agujeros. Otros parámetros como en Fig. 5.8.

la discusión, en la Figura 5.9(b) hemos incluido además los corrimientos del potencial químico experimentales, denotados por $\Delta\mu_{VBS}$, obtenidos como $\Delta\mu_{VBS} = -\Delta E_{VBS}$ a partir de

los datos para el corrimiento de la banda de valencia (ΔE_{VBS}) reportados en la Figura 3(c) de la Ref.[202], los cuales son consistentes con $\Delta\mu_{CLS}$ obtenidos a partir de los corrimientos de los niveles del núcleo vinculados con los As-3d medidos. Es importante mencionar que la asimetría electron-agujero en los compuestos BaFe_2As_2 ha sido además observada en la fase superconductor.[72, 202, 205, 206] Además, hemos verificado que el corrimiento del potencial químico es casi independiente de V , lo cual es consistente con nuestros resultados para la DOS discutidos en la Sección 5.4.1.

A pesar de que uno podría esperar que los corrimientos del potencial químico sean dependientes del material, hemos encontrado que nuestros resultados en la Figura 5.9(b) concuerdan mejor con los datos reportados en los compuestos BaF_2As_2 [202] que los cálculos LDA mencionados en la Ref.[202], en los cuales fue necesario dividir los corrimientos del potencial químico por 4 para alcanzar un acuerdo cuantitativo con los experimentos. Previamente, estimaciones teóricas[190] de una renormalización de una estructura de bandas LDA que asciende a un valor de división 2, ha sido indicado para describir los corrimientos de energías observados para las bandas de electrones y agujeros.[80]

De esta manera, nuestros cálculos de la DOS confirman que el dopaje con electrones lleva a un efecto diferente al observado con el dopaje con agujeros en el modelo efectivo con dos orbitales que hemos estudiado: no solamente en el hecho de que los corrimientos del potencial químico son opuestos para electrones y agujeros, sino también en que los valores para el corrimiento del potencial químico que hemos obtenido están en acuerdo cuantitativo con los resultados experimentales de la Fig. 3 de la Ref.[202], para todas las muestras dopadas con electrones en $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ y para la muestra con el mayor dopaje con agujeros en $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, respectivamente.

Tal como lo mencionamos en la Introducción de esta parte de la tesis, se han reportado transiciones de Lifshitz en ferropnictidos, en particular en función del dopaje.[72, 212, 213] Hemos verificado que el modelo con dos orbitales correlacionados describe cambios en la topología de la superficie de Fermi cuando se aumenta el dopaje, sin embargo este tópico no fue abordado en profundidad en este trabajo de tesis.

En la Figura 5.10 mostramos los efectos del dopaje sobre la topología de la superficie de Fermi renormalizada del modelo con orbitales correlacionados. Notar que se obtienen varias transiciones de Lifshitz. Comenzando de la superficie de Fermi típica de los compuestos parentales ($n = 2$), el dopaje con electrones reduce principalmente el bolsillo de agujeros alrededor del centro de la zona de Brillouin Γ , hasta que desaparece en el llenado con electrones crítico $n_e \sim 2.65$. Al mismo tiempo, uno puede ver que el dopaje con electrones incrementa los bolsillos de electrones unificados en los puntos de la zona de Brillouin: X,Y, -X,-Y, hasta que una nueva topología para la superficie de Fermi aparece en n_e , con una superficie de electrones mas grande alrededor de Γ . Esto es consistente cualitativamente con los reportes experimentales.[212, 213]

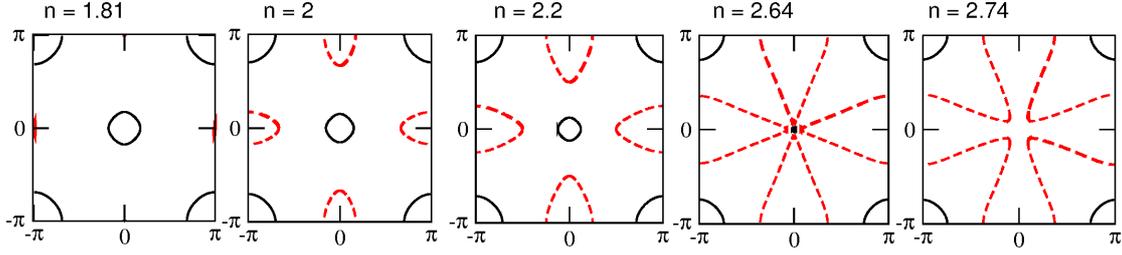


Figura 5.10: Modelo con dos orbitales correlacionados: evolución de la superficie de Fermi (grande: un átomo de Fe por celda unidad) con dopaje, en $T = 40$ K. Bolsillos de electrones (línea discontinua) y agujeros (línea sólida), para cinco llenados indicados en la figura ($n = 2$: compuesto parental). Parámetros: $U = V = 3.5eV$, parámetros de enlace fuerte tomados de la Ref.[160].

De forma similar, notar en la Figura 5.10 que el dopaje con agujeros reduce los cuatro bolsillos de electrones mencionados arriba hasta que en la concentración crítica $n_h \sim 1.81$ ellos desaparecen, y una nueva topología de la superficie de Fermi surge: la cual consiste solamente de bolsillos de agujeros.

5.4.3 Efecto de la temperatura sobre la estructura electrónica

5.4.3.1 Dependencia con temperatura de $\tilde{A}(\omega)$

En esta sección, primero nos centraremos en el efecto de la temperatura sobre la densidad de estados total. Haciendo una búsqueda bibliográfica extensa, sólo encontramos datos de ARPES para la densidad de estados a temperaturas bajas, por ejemplo en las Refs.[194, 208], para comparar los resultados de esta sección, mientras que, para temperatura ambiente sólo encontramos un resultado para la densidad de estados total obtenida en experimentos de fotoemisión de Rayos-X duros para el compuesto BaFe_2As_2 . [207] Para permitir una comparación directa con los datos experimentales, en esta sección todas las densidades de estados mostradas, denotadas por $\tilde{A}(\omega)$, han sido convolucionadas con una resolución experimental de 30 meV y luego multiplicadas por la función de distribución de Fermi-Dirac $f_{FD}(\omega)$, tal como se hace en los experimentos.[194, 207, 208].

En la Figura 5.11, mostramos la densidad de estados total que obtuvimos para varias temperaturas entre 10 K y 100 K. Como un recuadro dentro de la Figura 5.11, graficamos las densidades de estados totales a $T = 40$ K, las cuales corresponden a las bandas de enlace fuerte efectivas[160] usadas en nuestro modelo para los superconductores ferropnictidos, denotadas por c y d y definidas en la Ec. 4.6.

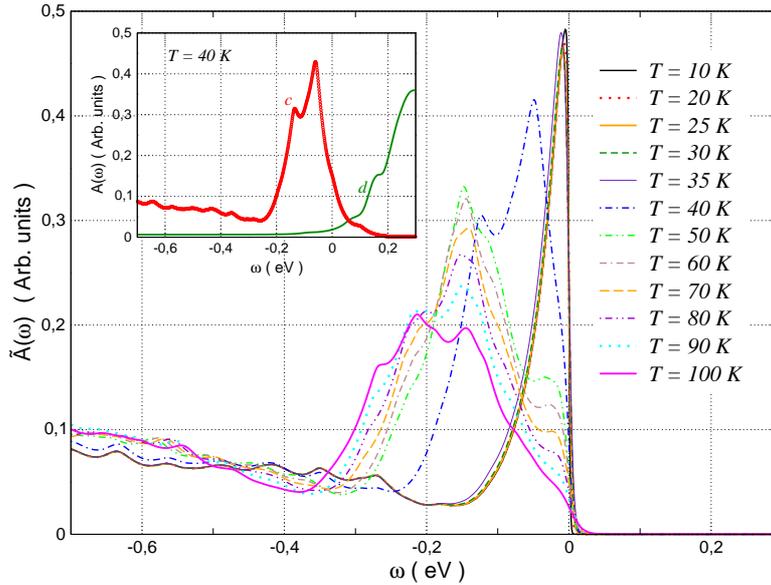


Figura 5.11: Dependencia con temperatura de la densidad de estados total $\tilde{A}(\omega)$. Parámetros: $U = V = 3.50 \text{ eV}$, $n = 2$. Otros parámetros como en Fig. 5.2. Recuadro: densidades de estados parciales correspondientes a las bandas c y d a $T = 40 \text{ K}$.

En la Figura 5.11, notar que con nuestro modelo simplificado correlacionado para los superconductores ferropnictidos la densidad de estados total cerca del nivel de Fermi consiste de un pico intenso agudo, el cual de acuerdo con el recuadro en la misma figura y nuestros resultados para la autoenergía que presentaremos en la Sección 5.4.4 se debe principalmente a la banda efectiva correlacionada c , es decir, la obtenida en nuestro tratamiento por la renormalización de la banda c no-interactuante de la Ec. 5.1 propuesta por Raghu *et al.*[160], la cual es la banda efectiva de menor energía que se extiende desde -8 eV hasta 4 eV . Nuestros resultados están en acuerdo con trabajos previos, los cuales indican que este pico cerca del nivel de Fermi, se origina principalmente de los orbitales $3d$ del Fe, en particular: los experimentos de ARPES a bajas temperaturas en los compuestos 1111 a $T = 20 \text{ K}$ interpretados con cálculos de DFT+LDA, resultados de ARPES a $T = 28.7 \text{ K}$ en FeSe_{1-x} [208], y experimentos de fotoemisión de Rayos-X duros en BaFe_2As_2 [207] a 20 K y 300 K . Además, los resultados para bajas temperaturas están de acuerdo con cálculos de LDA+DFMT en $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$,[63] cálculos LDA+DFT en $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$,[62] BaFe_2As_2 [65] y LiFeAs . [65]

Con respecto a la evolución con temperatura mostrada en la Figura 5.11, nuestros cálculos predicen que este pico intenso agudo cerca del nivel de Fermi podría ser observado de forma clara para temperaturas $T < 40 \text{ K}$. Mientras que con el incremento de la temperatura, encontramos que el pico cerca del nivel de Fermi es desplazado hacia energías más bajas, perdiendo intensidad y haciéndose mas ancho, y desarrollando eventualmente una estructura de picos adicional. Esta

observación está de acuerdo con resultados experimentales en BaFe_2As_2 [207] donde, se reportó que de un pico intenso cerca del nivel de Fermi a 20 K, evoluciona a un lomo ancho ubicado a energías menores a temperatura ambiente.

Notar además en la Figura 5.11, que nosotros encontramos en la densidad de estados total nuevos picos dependientes de temperatura, debido a los efectos de las correlaciones, tal como lo confirma nuestro análisis de la autoenergía en la Sección 5.4.4. Concretamente, si uno compara las curvas para las densidades de estados (DOS) para varias temperaturas en la Figura 5.11, tenemos que: a 10 K la DOS es dominada por un único pico cerca del nivel de Fermi, a 40 K obtenemos dos picos prominentes, además desplazados hacia abajo del nivel de Fermi con respecto al resultado de 10 K, y a $T = 100$ K están presentes tres picos considerables, los cuales están desplazados aún mas con respecto al nivel de Fermi. Por lo tanto, estamos prediciendo una dependencia con temperatura no-trivial de la densidad de estados total debido a las correlaciones electrónicas, lo que podría ser interesante investigar experimentalmente.

Además, en conexión con la ubicación del pico cerca del nivel de Fermi, el cual podría depender del material: en la Figura 5.11 encontramos que este se encuentra centrado en $\omega \sim -10$ meV a 30 K, lo cual es similar a la posición del pico estimado a partir de ajustes a los datos experimentales en la Ref. [208] en FeSe_{1-x} , el cual ubica a este en $\omega = -15$ meV a 30 K.

5.4.3.2 Dependencia con temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$

Ahora, analizamos la evolución de la densidad espectral con la temperatura, analizando los cambios en $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$. En primer lugar, fijaremos \vec{k} en los puntos de la zona de Brillouin de alta simetría que han sido estudiados en experimentos de ARPES.[67, 87]

En la Figura 5.12, mostramos la evolución de la estructura electrónica con temperatura en Γ . Notar que aparece un número de picos prominentes en la medida que la temperatura aumenta. Esto es cualitativamente lo que fue observado en experimentos de ARPES en los compuestos LaFeAsO [67] y CeFeAsO [199], donde se encontraron tres picos en el mismo rango de energías, sin embargo, nuestros resultados difieren con los experimentos en las intensidades relativas de los picos. Además, nuestros resultados muestran un acuerdo cualitativo con experimentos de ARPES recientes en los compuestos $\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$ [209] y $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [210], en Γ y para energías mas cercanas al nivel de Fermi, los cuales se enfocaron en la reducción de la densidad espectral en el nivel de Fermi con el incremento de la temperatura.

En la Figura 5.13 mostramos la evolución con temperatura de la densidad espectral en M , la cual hemos comparado con los experimentos de ARPES reportados en la Ref. [199, 211], donde el estudio fue enfocado en el rango de energías $[-0.2, 0]$ eV. La descripción de los datos de ARPES a temperaturas bajas en M con el modelo de dos orbitales efectivos no es tan bueno como el obtenido para Γ . A pesar que el espectro en M en el rango de energías $[-0.1, 0]$ eV

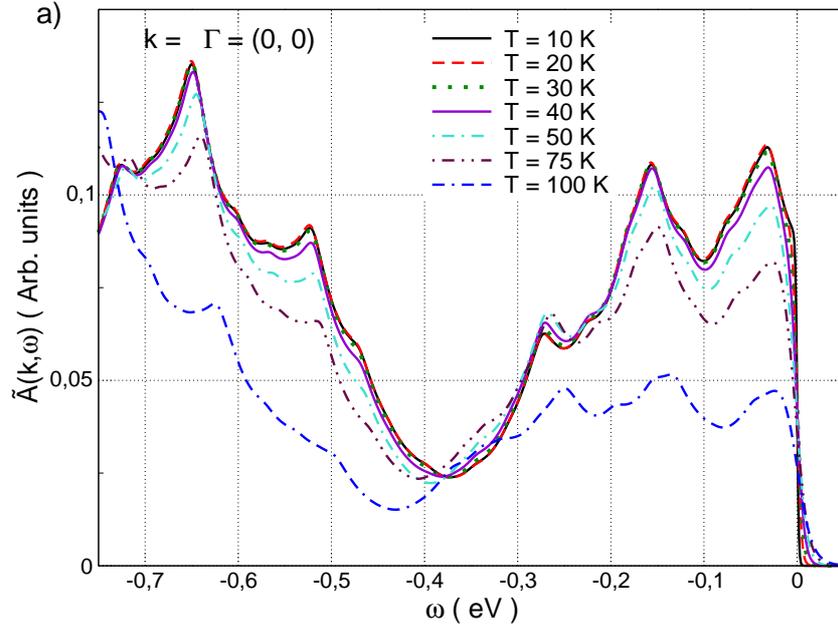


Figura 5.12: Dependencia con temperatura de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en Γ : rango de energías mostrado igual al usado para los datos de experimentos ARPES de la Ref. [67]. Parámetros: $U = V = 3.50$, $n = 2$. $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

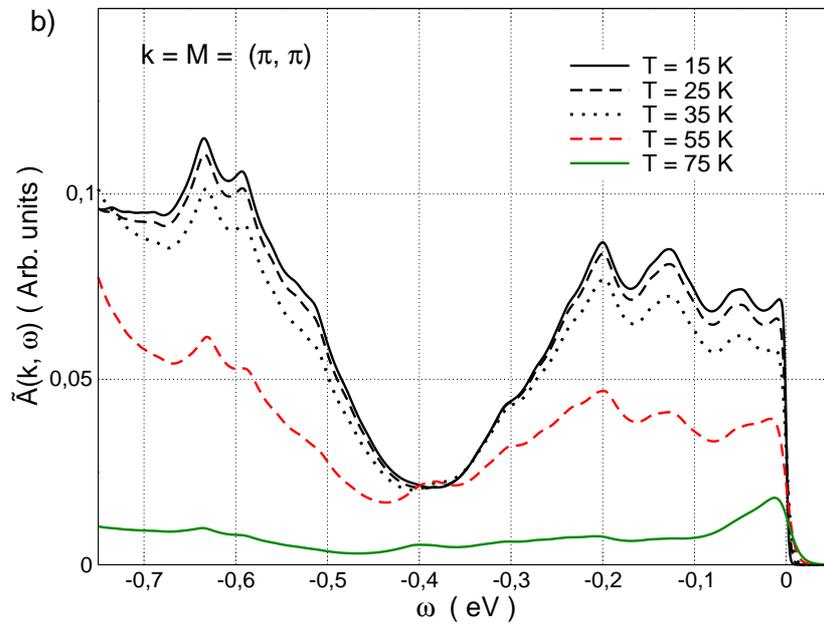


Figura 5.13: Dependencia con temperatura de la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en M . Parámetros: $U = V = 3.50$ eV, $n = 2$. $\nu = 9$. Otros parámetros como en Fig. 5.2.

exhibe una estructura de dos picos a bajas temperaturas la cual evoluciona hacia un único pico mas ancho a altas temperaturas, lo cual está en acuerdo con experimentos de ARPES en los compuestos CeFeAsO[199] y EuFe₂As₂[211], si comparamos nuestros resultados con los experimentos en un rango de energías mas reducido, encontramos diferencias (por ejemplo, un número de picos adicionales a bajas temperaturas por debajo de -0.1 eV).

Comparando la evolución con temperatura de la estructura electrónica en Γ y M , encontramos que los cambios que se producen en M son mas dramáticos que los observados en Γ , en acuerdo con experimentos: de hecho, en el mismo rango de temperaturas, en Γ la estructura con múltiples picos se mantiene con cambios en la intensidad de los picos, mientras que en el punto M se obtiene una mayor redistribución del peso espectral, el espectro que pasa de tener un número de picos intensos a temperaturas bajas a un solo pico mas ancho a temperaturas altas.

En todo caso, los resultados de la función espectral en los puntos de alta simetría investigados por ARPES, los cuales presentamos en las Figuras 5.12 y 5.13, exhiben principalmente los efectos usuales de ensanchamiento térmico, en correspondencia con la dependencia con temperatura casi despreciable que hemos observado para la autoenergía en estos puntos, como lo discutiremos en la Sección 5.4.4.

Sin embargo, tal como discutimos en la sección previa en conexión con la Figura 5.11, nuestro modelo predice una dependencia con temperatura no-trivial en la densidad de estados total, en la cual están contenidas todas las contribuciones de la zona de Brillouin completa. Para entender este hecho, hemos explorado la dependencia con temperatura de la autoenergía (la cual depende de k en nuestra aproximación) a través de la zona de Brillouin completa, y mostramos los resultados en la Sección 5.4.4. Curiosamente, hemos sido capaces de identificar un número de puntos específicos de la zona de Brillouin, no estudiados en ARPES, los cuales exhiben efectos de renormalización dependientes de temperatura considerables y no despreciables, lo cual nos permite explicar la dependencia con temperatura predicha para la densidad de estados total.

En particular, en la Figura 5.14 mostramos la evolución con temperatura de la función densidad espectral que predecimos en tres puntos específicos de la zona de Brillouin ($\vec{k}_1 = (0.55\pi, 0.55\pi)$, $\vec{k}_2 = (0.6\pi, 0.6\pi)$ y $\vec{k}_3 = (0.56\pi, 0.31\pi)$), los cuales pudimos identificar como aquellos que exhiben los mayores efectos de renormalización debido a las correlaciones dependientes de temperatura no-triviales. Nuestra predicción podría ser puesta a prueba por experimentos de ARPES dependientes de temperatura, y estos efectos también deberían ser manifestados en modelos multi-orbitales correlacionados que usen mas bandas efectivas (aunque quizás para valores de correlación mayores). Notar además que algunas características de no líquido de Fermi son visibles en los puntos específicos de la zona de Brillouin a temperaturas mas altas: de hecho, la Figura 5.14(b) muestra que a $T = 100K$ la función densidad espectral

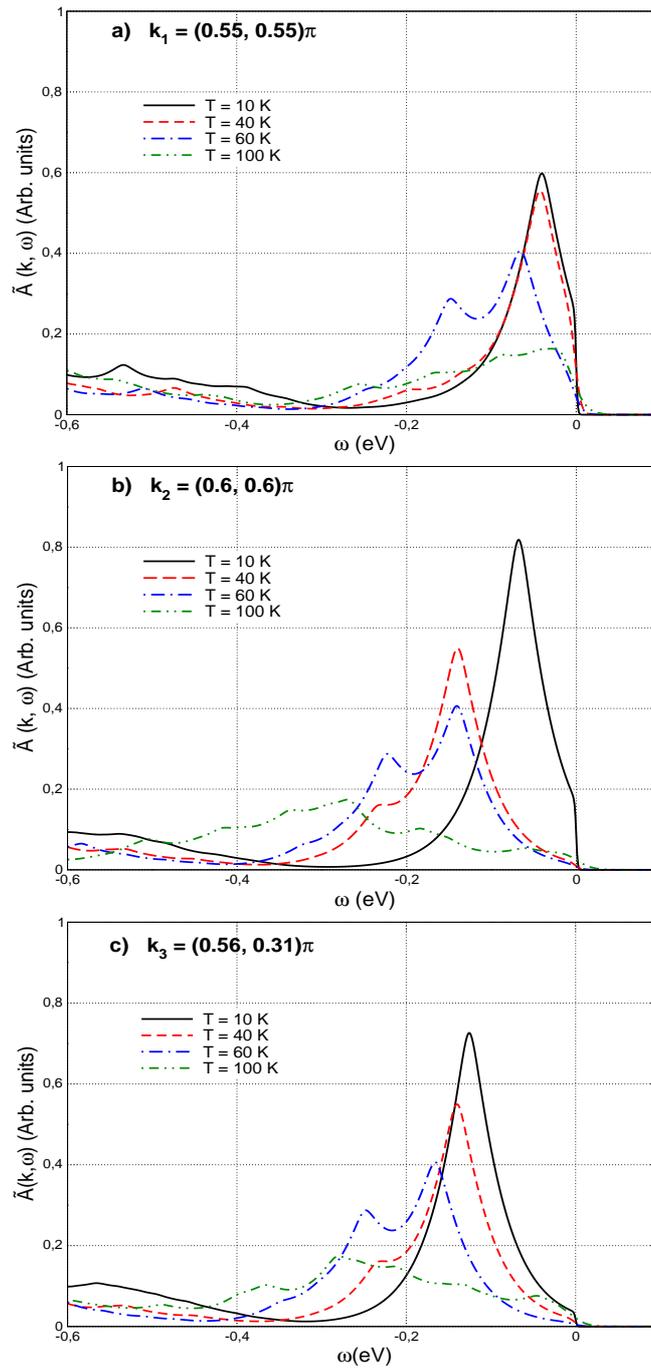


Figura 5.14: Dependencia con temperatura de $\tilde{A}(k, \omega)$, en los puntos de la zona de Brillouin indicados en cada gráfica. Parámetros: $U = V = 3.5$ eV , $n_c = 1.45$ y $n_d = 0.56$, $\nu = 9$. Otros parámetros como en la Figura 5.2.

en \vec{k}_2 está principalmente dominada por la contribución incoherente, y una fuerte reducción del pico de cuasi-partícula toma lugar.

5.4.4 Análisis de la autoenergía $\Sigma(\vec{k}, \omega)$ y el peso de cuasipartícula en el nivel de Fermi

Para una mejor evaluación de la naturaleza de la aproximación de segundo orden en perturbaciones en las correlaciones intra- e interorbitales que hemos usado para desacoplar las ecuaciones de movimiento y determinar las funciones de Green relevantes, a partir de las cuales calculamos la densidad espectral y la densidad de estados de nuestro modelo, en esta sección presentamos un análisis de la autoenergía que obtenemos en nuestro tratamiento para los electrones c y d , enfocándonos en la dependencia con el momento cristalino y la temperatura.

Usando la ecuación de Dyson, puede determinarse la autoenergía a segundo orden para cada una de las bandas de la siguiente manera:

$$\Sigma_c(\vec{k}, \omega) = G^0(\vec{k}, \omega)^{-1} - G^{RPA}(\vec{k}, \omega)^{-1} \quad (5.3)$$

$$\Sigma_d(\vec{k}, \omega) = F^0(\vec{k}, \omega)^{-1} - F^{RPA}(\vec{k}, \omega)^{-1} \quad (5.4)$$

donde, $G^0(\vec{k}, \omega)$ y $F^0(\vec{k}, \omega)$ representan las funciones de Green no-interactuantes retardadas correspondientes a las dos bandas efectivas desnudas: por ejemplo, para electrones c no interactuantes, $G^0(\vec{k}, \omega)^{-1} = \omega - E_c(\vec{k})$, mientras que $G^{RPA}(\vec{k}, \omega)$ y $F^{RPA}(\vec{k}, \omega)$ fueron definidas en las Ecs. C22 and C24 del Apéndice C.

Notar que la autoenergía en la aproximación de Hartree-Fock para las funciones de Green (Ecs. C4 y C6 del Apéndice C) es independiente del momento cristalino \vec{k} y la energía. En esta sección nos focalizamos en los resultados obtenidos para la autoenergía a segundo orden en perturbaciones; en particular discutiremos las partes real e imaginaria de las funciones de Green electrónicas retardadas. Nuestros resultados confirman que en nuestra aproximación de segundo orden, las autoenergías y las funciones de Green de las Ecs. C22 y C24 discutidas en esta tesis, exhiben claros efectos de renormalización debido a las correlaciones electrónicas incluidas: con dependencia no-trivial con momento cristalino, temperatura y dopaje.

En lo que sigue, nuestros resultados serán presentados en una serie de figuras, exhibiendo la diversidad de dependencias con temperatura obtenidas para diferentes puntos \vec{k} en la zona de Brillouin. Como verificación de consistencia general, notar el signo correcto (negativo) obtenido para la parte imaginaria de la autoenergía para electrones, mientras que la parte real de la autoenergía, la cual representa el corrimiento en energía debido a la renormalización de las bandas desnudas en nuestra aproximación, corresponde a la prevista por las relaciones de Kramers-Kronig.

5.4.4.1 Dependencia con momento de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ y $\Sigma_d(\vec{k}, \omega)$

Primero, mostramos la dependencia con el vector momento cristalino \vec{k} de la parte imaginaria de las autoenergías $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ y $\Sigma_d(\vec{k}, \omega)$. En la Fig. 5.15, mostramos la parte imaginaria de las autoenergías $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ y $\Sigma_d(\vec{k}, \omega)$ en el centro de la zona de Brillouin (Γ). Notar que la banda c resulta mayormente renormalizada alrededor del nivel de Fermi, mientras que la renormalización de la banda d se dá principalmente en energías alejadas del nivel Fermi ($\omega > 5\text{eV}$).

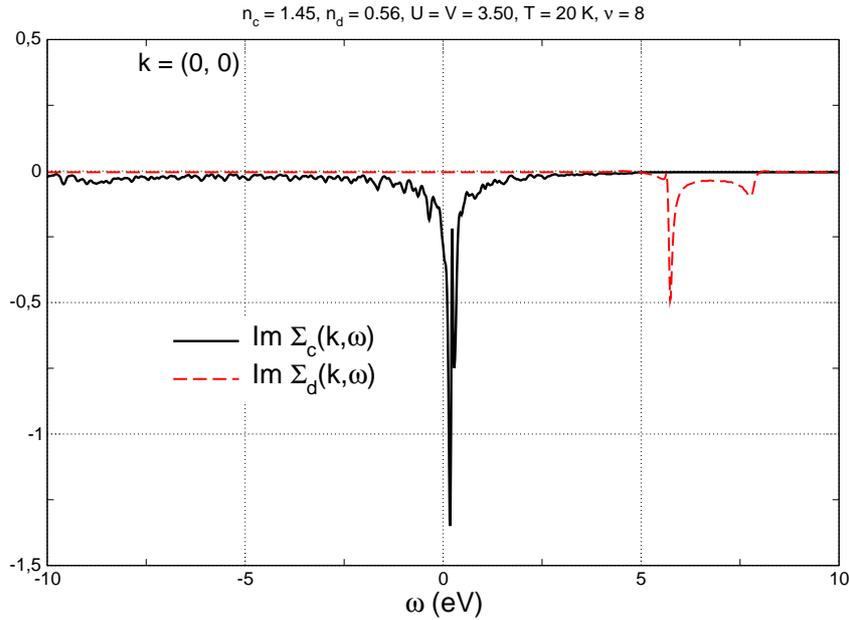


Figura 5.15: Parte imaginaria de las dos autoenergías en Γ ($\vec{k} = (0, 0)$). Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

En la Fig. 5.16, mostramos las partes imaginarias de las autoenergías $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ y $\Sigma_d(\vec{k}, \omega)$ en X ($\vec{k} = (\pi, 0)$). Notar la diferencia con la renormalización de las bandas en Γ , exhibida en la Figura 5.15. En X la renormalización es relevante mayormente cerca de los bordes de la estructura de bandas desnuda, mientras que cerca del nivel de Fermi ($\omega = 0$) la renormalización no es significativa.

Como comparación, la renormalización en M ($\vec{k} = (\pi, \pi)$) se muestra en la Figura 5.17, donde vemos que la renormalización en M es parecida a la obtenida en Γ : es decir, la mayor renormalización de la banda c se obtiene cerca del nivel de Fermi, mientras que la banda d es principalmente renormalizada para energías cercanas a los bordes de las bandas desnudas.

En lo que sigue, concentraremos la atención en la renormalización de las energías cerca del nivel de Fermi, por lo cual discutiremos solamente los resultados correspondientes a la autoenergía de la banda c , $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$.

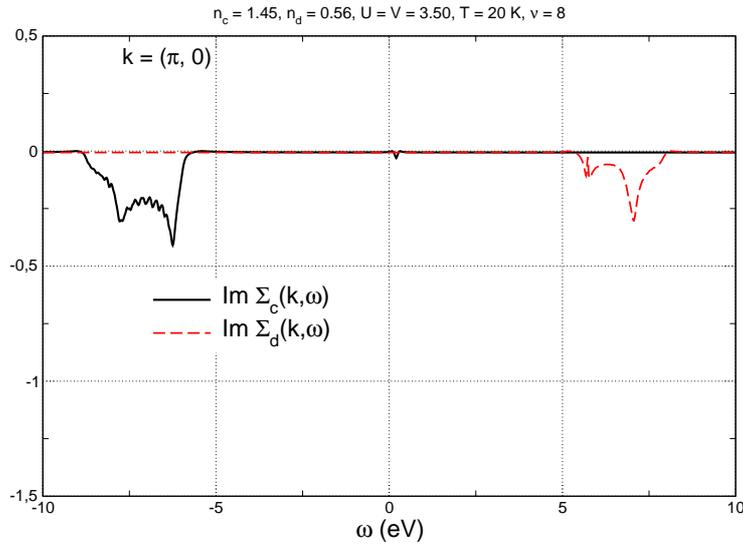


Figura 5.16: Parte imaginaria de las dos autoenergías en X . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

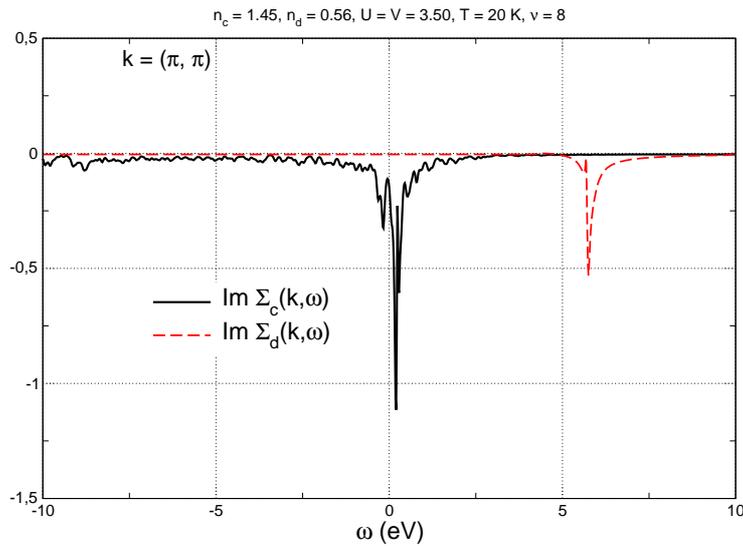


Figura 5.17: Parte imaginaria de las dos autoenergías en M . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

5.4.4.2 Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$

Ahora, mostramos la evolución con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$, primeramente fijando \vec{k} en los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin (ZB) estudiados en experimentos de ARPES, y además en otros puntos de la ZB (aún no investigados con ARPES) en los cuales predecimos que la dependencia de la renormalización con la temperatura

será mucho más importante.

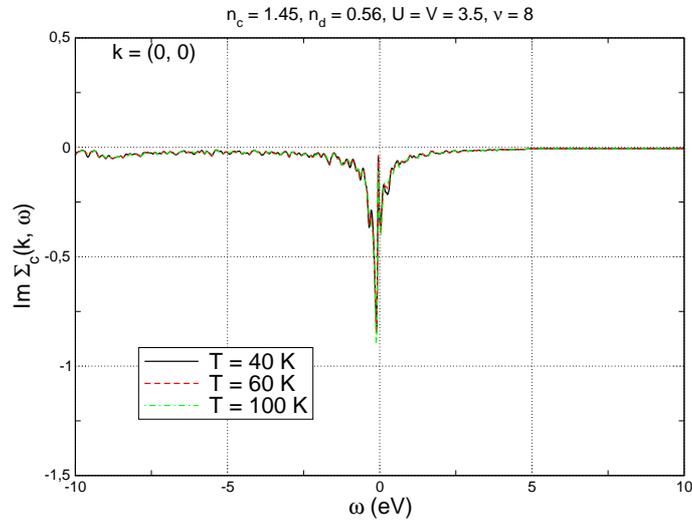


Figura 5.18: Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(k, \omega)$ en Γ . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

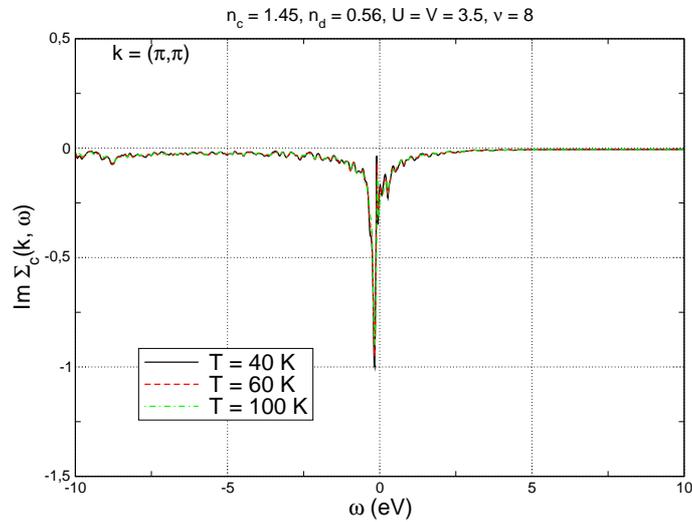


Figura 5.19: Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en M . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

La Figura 5.18 muestra que en Γ la renormalización debida a las correlaciones es aproximadamente independiente de temperatura. Además, encontramos que los efectos de la temperatura sobre la renormalización en M y X son casi irrelevantes (la Figura 5.19 muestra la dependencia con temperatura de la autoenergía en el punto M). La dependencia de la autoenergía con

temperatura de magnitud despreciable en los puntos Γ , X y M explorados por ARPES, es consistente con nuestros resultados de densidad espectral mostrados en las Figuras 5.12 y 5.13.

Si bien en Γ , M y X encontramos una despreciable dependencia con la temperatura de la autoenergía, por nuestros resultados para la densidad de estados mostrados en la Figura 5.11 sabemos que al incluir las contribuciones de toda la zona de Brillouin aparece dependencia en temperatura de la renormalización. Por ello, decidimos investigar la dependencia con temperatura de la renormalización explorando toda la ZB, usando una grilla de 528 puntos para la misma. Así, pudimos encontrar puntos específicos de la ZB, no explorados aún con ARPES, donde predecimos considerables efectos no-triviales de la temperatura sobre la renormalización debido a correlaciones (es decir, efectos que no son meramente resultantes de los cambios con la temperatura de la función de Fermi-Dirac). A continuación, mostramos esto en las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22.

Por ejemplo, en la Figura 5.20, mostramos la dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ que con nuestro tratamiento predecimos para $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$. Notar que incrementando la temperatura, la renormalización debida a las correlaciones exhibe nuevos picos en el rango de energías $[-0.3, -0.2]$ eV.

En la Figura 5.21 mostramos la dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.56\pi, 0.31\pi)$. Notar que, aquí con el incremento de la temperatura los efectos de las correlaciones llevan a nuevos picos en el rango de energías $[-0.6, -0.1]$ eV.

En la Figura 5.22 mostramos la dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$: aquí al incrementar la temperatura la renormalización por correlaciones exhibe nuevos picos en el rango de energías $[-0.2, -0.1]$ eV.

Es decir, que con nuestra aproximación de segundo orden en perturbaciones para las correlaciones obtenemos una autoenergía para el modelo de dos orbitales con clara dependencia en momento cristalino y temperatura, lo cual nos posibilita hacer predicciones que podrán ser investigadas experimentalmente con ARPES dependiente de temperatura.

Podemos mencionar que, tal como ya observamos para la densidad espectral en la Figura 5.14, también la autoenergía exhibe desviaciones respecto a las características del líquido de Fermi en ciertos puntos de la ZB. En particular, nos referimos a los picos de la parte imaginaria de la autoenergía cerca del nivel de Fermi que se ven en las Figuras 5.15-5.22. Pero estos resultados son consistentes con una serie de resultados similares obtenidos por otros grupos. Por ejemplo para modelos de Hubbard de una banda, en particular cuando la estructura de bandas del sistema no-interactuante exhibe singularidades de van Hove en las cercanías del nivel de Fermi.[214–216] Esto es justamente el caso del modelo mínimo de Raghu *et al.*[160] que hemos usado como punto de partida para nuestro tratamiento, como muestra la Fig. 5.1(b) donde hemos reproducido la densidad de estados total del modelo de Raghu *et al.*[160].

Por ejemplo, tratamientos basados en teoría de perturbaciones[214, 215] han mostrado que

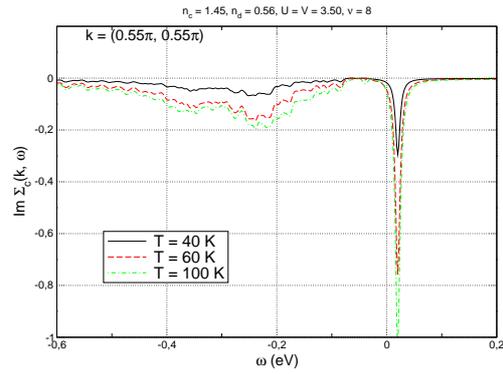


Figura 5.20: Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$. Parámetros del modelo son escritos en la parte superior de la figura.

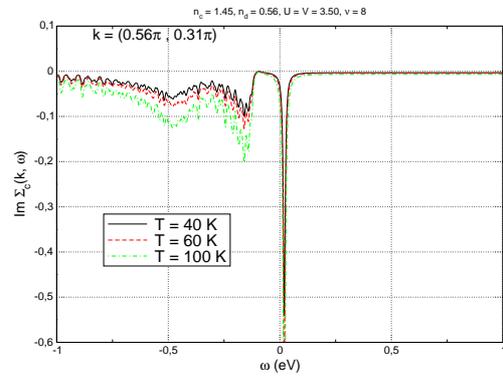


Figura 5.21: Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.56\pi, 0.31\pi)$. Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

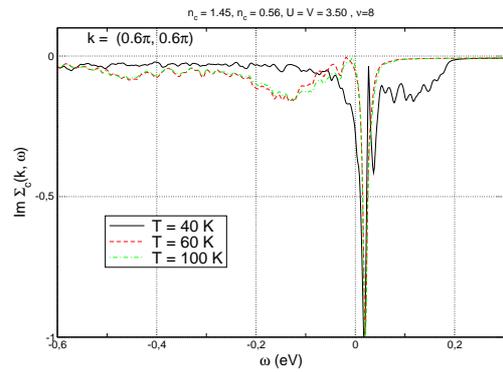


Figura 5.22: Dependencia con temperatura de la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$. Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

una singularidad de van Hove de la densidad de estados no interactuante en la vecindad del nivel de Fermi conduce a una autoenergía con propiedades de no-líquido de Fermi. En la Ref.[215] con perturbaciones a segundo orden en la correlación local U de un modelo de Hubbard en dos dimensiones, con una estructura de bandas con singularidades de van Hove cerca del nivel de Fermi, se muestra que la autoenergía de la fase normal paramagnética exhibe desviaciones del líquido de Fermi que se interpretaron como evidencia de que el sistema está próximo a una transición de fase cuántica, a una fase con orden magnético o bien con orden superconductor. En 2015, fue publicado un trabajo teórico-experimental[216] donde se midió la anisotropía en las propiedades de transporte en monocristales de ferropnictidos dopados con electrones $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ y se abordó su descripción con la técnica LDA+DMFT, obteniéndose picos en la parte imaginaria de la autoenergía (integrada en \vec{k}) para ciertos orbitales de Fe cerca del nivel de Fermi, similares a los de la Figuras 5.20, 5.21 y 5.22. En particular, la parte imaginaria de la autoenergía, $\text{Im}\Sigma_\alpha(\omega)$ ($\alpha = xz, yz$), correspondiente principalmente al orbital ($\alpha = xz$) d_{xz} de Fe (y en menor medida para la autoenergía del orbital d_{yz}) exhibe un pico intenso cercano al nivel de Fermi, y otras características de no-líquido de Fermi como: desviaciones de la dependencia $-\omega^2$ a energías bajas, y $\text{Im}\Sigma_\alpha(\omega = E_F) \neq 0$ para todos los valores de x . Similares efectos orbitalmente selectivos de las correlaciones se reportaron en modelos microscópicos para ferropnictidos con dos, cuatro y cinco orbitales,[217] estudiados con la técnica de espines esclavos (“slave-spins”), donde también resultaron relevantes los orbitales degenerados d_{xz} y d_{yz} de Fe. En la Ref.[216] se interpretó que las desviaciones respecto a las características de líquido de Fermi de Landau obtenidas caracterizan a los ferropnictidos como malos metales (“bad metals”, nombre usual en inglés), y las vincularon a su proximidad de los materiales a una transición metal-aislante de Mott con selectividad orbital, involucrando específicamente a los orbitales d_{xz} y d_{yz} de Fe. Algo similar había sido reportado en el año 2011 para calcogenuros de hierro dopados con agujeros,[193, 218, 219] asociándolo a los mismos orbitales de Fe. Es interesante recordar que justamente los orbitales efectivos de Fe del modelo de Raghu *et al.*[160] involucran principalmente a estos mismos orbitales d_{xz} y d_{yz} . En otro trabajo del año 2015,[220] se estableció una conexión entre las características de malos metales en modelos de Hubbard de una banda dopados (en particular, la dependencia lineal de la resistividad con la temperaturas en el régimen de temperaturas altas) con la criticalidad cuántica de Mott a temperatura cero.

5.4.4.3 Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$

Para completar nuestra presentación de los resultados, ahora mostramos la evolución con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(k, \omega)$, analizando los cambios manteniendo fijo \vec{k} en algunos puntos de la zona de Brillouin analizados en la sección anterior.

En las Figuras 5.23 y 5.24, se muestra la dependencia con temperatura de la parte real

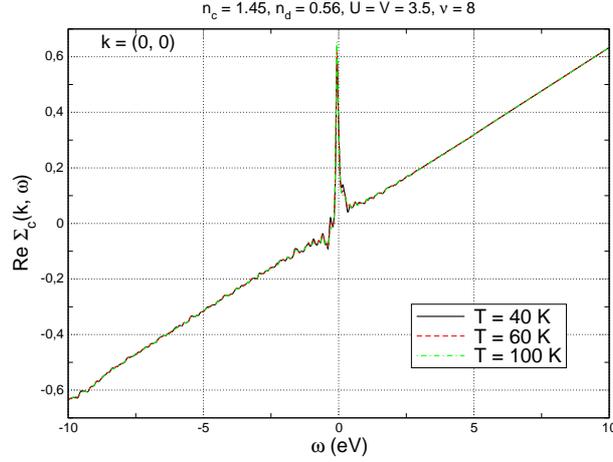


Figura 5.23: Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en Γ . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

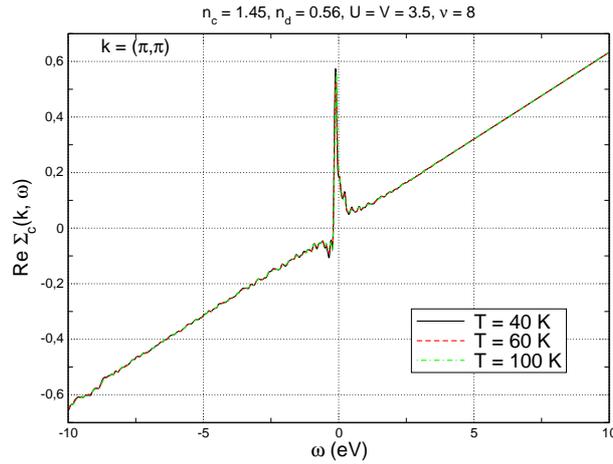


Figura 5.24: Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en M . Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en Γ y M respectivamente. Como uno esperaría, los resultados exhiben la misma dependencia con temperatura como la parte imaginaria de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$. Notar que las renormalizaciones en Γ y M son aproximadamente independientes de la temperatura.

En las Figuras 5.25 y 5.26, mostramos la dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$ y $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$ respectivamente. Notar que, las renormalizaciones en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$ y $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$ exhiben una fuerte dependencia con la temperatura.

Finalmente, el peso de cuasipartícula en el nivel de Fermi $Z(\vec{k})$, definido como $Z_c^{-1}(\vec{k}) = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega} \text{Re} \Sigma_c(\vec{k}, \omega)|_{\omega=0}$, se muestra en los diferentes puntos de la zona de Brillouin en la Figura 5.27,

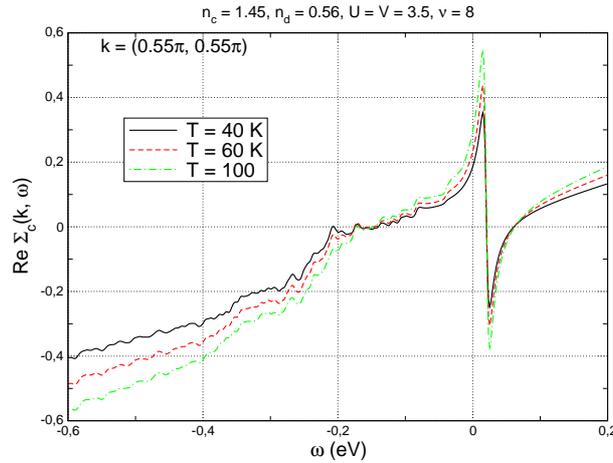


Figura 5.25: Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(\vec{k}, \omega)$ en $\vec{k} = (0.55\pi, 0.55\pi)$. Parámetros del modelo son escritos en la parte superior de la figura.

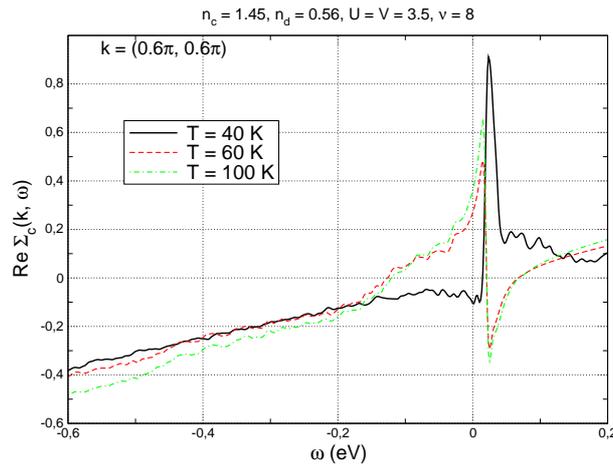


Figura 5.26: Dependencia con temperatura de la parte real de $\Sigma_c(k, \omega)$ en $\vec{k} = (0.6\pi, 0.6\pi)$. Parámetros del modelo son escritos en el título de la figura.

mostrando los efectos de temperatura no-triviales a lo largo de la zona de Brillouin: claramente $Z(\vec{k})$ es mayor en algunos puntos tales como $veck_3 = (0.56\pi, 0.31\pi)$, lo cual sería interesante investigar con experimentos de ARPES. Notar que la renormalización de masa electrónica ($\frac{m}{m^*} \propto Z$) obtenida en nuestra aproximación correspondería a la de un metal correlacionado[180], mientras que el rango de los pesos de quasi-partícula obtenidos a lo largo de la zona de Brillouin están en acuerdo con resultados de LDA+DMFT[180] es los cuales se estimó un factor de renormalización del peso de quasi-partícula $Z \sim 0.8$ para $J = 0$, así como también en estudios de campo medio para espines esclavos a $T = 0$ en modelos de dos- y cuatro- orbitales.[169]

En la Figura 5.28 mostramos el resultado para el peso de cuasipartícula en el nivel de

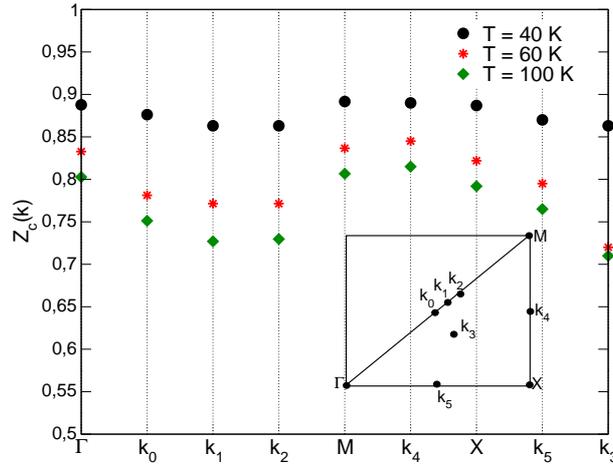


Figura 5.27: Peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi, $Z_c(\vec{k})$, mostrado en un conjunto de puntos de la BZ (localizados en los lugares indicados en el recuadro), para temperaturas: $T = 40, 60, 100$ K. $U = V = 3.5$ eV y otros parámetros como en la Fig. 5.2. $k_0 = (\pi/2, \pi/2)$, $k_1 = (0.55\pi, 0.55\pi)$, $k_2 = (0.6\pi, 0.6\pi)$, $k_3 = (0.56\pi, 0.31\pi)$, $k_4 = (\pi, 0.5\pi)$ y $k_5 = (0.5\pi, 0)$.

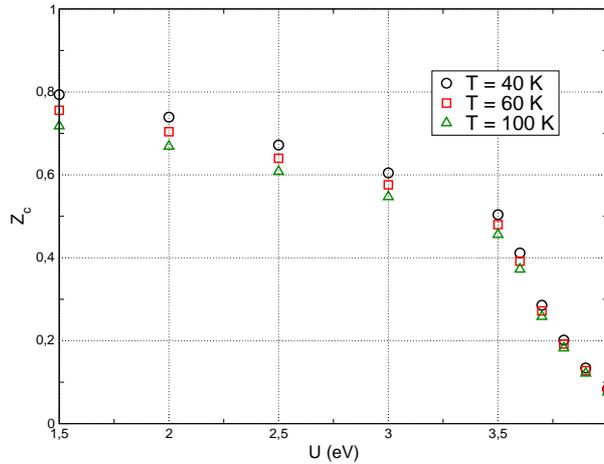


Figura 5.28: Peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi, Z_c , integrado en \vec{k} en función de la interacción U ($V = U$), para temperaturas $T = 40, 60$ y 100 K. El número de puntos \vec{k} de la zona de Brillouin: 528 (correspondiente a un orden de Chadi-Cohen $\nu = 5$).

Fermi, integrado en \vec{k} , el cual obtuvimos usando 528 puntos especiales dentro de la primera zona de Brillouin. Nuestros resultados exhiben una fuerte reducción del peso de cuasipartícula para valores de U entre 3.5 eV y 4 eV, lo cual es consistente con resultados reportados en estudios de espines esclavos en su aproximación de campo medio a $T = 0$ en modelos de dos- (y de cuatro) orbitales para ferropnictidos,[169, 217] que caracterizaron a estos materiales como malos metales.

5.5 Resultados principales

No obstante la gran cantidad de trabajos de investigación tanto teóricos como experimentales llevados a cabo desde 2008, la verdadera naturaleza de las correlaciones electrónicas en los superconductores ferropnictidos sigue siendo una pregunta abierta. En este capítulo, usando un modelo simplificado con dos bandas efectivas correlacionadas y una aproximación analítica a segundo orden en perturbaciones para las correlaciones para desacoplar las ecuaciones de movimiento de las funciones de Green electrónicas, determinamos las funciones de Green, densidad espectral y la densidad de estados total correspondientes el estado normal de dichos materiales. Usando parámetros del modelo en el rango relevante para los superconductores ferropnictidos, hemos podido describir:

1. la dependencia con momento medida experimentalmente en ARPES a lo largo del camino $\Gamma - X$, y los principales rasgos a lo largo de $\Gamma - M$;
2. el efecto asimétrico para el dopaje con electrones y agujeros, con las características observadas en ARPES. En particular, la renormalización de la estructura de bandas debido a las correlaciones electrónicas capturados por nuestra aproximación analítica, permite obtener un acuerdo directo de nuestros resultados con los corrimientos del potencial químico reportados: con el orden de magnitud correcto, a diferencia de los cálculos LDA.
3. Hallamos que una importante reducción del peso espectral cerca del nivel de Fermi toma lugar cuando se incrementa la temperatura, y la evolución con temperatura de la densidad de estados total que predecimos es consistente con los relativamente pocos datos experimentales de ARPES y fotoemisión de Rayos-X disponibles.
4. La masa efectiva que obtenemos para los electrones de conducción corresponde a un metal correlacionado, mientras que el peso de cuasi-partícula en el nivel de Fermi obtenido a través de la zona de Brillouin está en acuerdo con resultados teóricos de LDA+DFMT, que estimaron un valor $Z \sim 0.8$ en ausencia del acoplamiento de Hund.

Entre los resultados obtenidos, queremos resaltar una interesante predicción que podría ser verificada experimentalmente: nuestro trabajo no sólo predice una dependencia con temperatura no-trivial para la densidad de estados total, debido a las correlaciones electrónicas. Además pudimos localizar el origen de este comportamiento en zonas específicas de la zona de Brillouin donde vemos que se amplifican los efectos de la temperatura sobre la renormalización, mediante una exploración en la zona de Brillouin de la autoenergía dependiente de \vec{k} (y temperatura) obtenida en nuestra aproximación. Sería interesante investigar esta predicción con experimentos de ARPES dependientes de temperatura, en los puntos específicos de la zona de Brillouin que identificamos explícitamente.

Por otra parte, las funciones de Green que calculamos podrían además usarse para evaluar otras propiedades físicas del estado normal de los superconductores ferropnictidos, en nuestro nivel de aproximación: el cual tiene la ventaja de permitir la descripción de resultados dependientes de k , a diferencia de otras técnicas teóricas que proveen una autoenergía local.

Nuestro modelo simplificado usa como punto de partida las bandas efectivas no-correlacionadas propuestas por Raghu *et al.*, [160] para la estructura electrónica vinculada con los planos de FeAs, por lo cual observamos algunas limitaciones para reproducir cuantitativamente detalles de los resultados de ARPES, donde podrían ser importantes los efectos interplanos, sobretodo en el punto de simetría de la zona de Brillouin M donde se han observado experimentalmente resultados dependientes del material concreto estudiado.

Sin embargo, hemos mostrado que nuestros resultados describen bien la mayoría de las características comunes de la estructura electrónica que se ha observado experimentalmente, no sólo en las familias 1111 y 122, sino además en los compuestos FeSe: lo cual creemos que está vinculado al hecho que las bandas efectivas correlacionadas del modelo capturan los detalles relevantes de los orbitales $3d$ del Fe cerca del nivel de Fermi, estando los orbitales de As y Se a energías mas bajas con respecto al nivel de Fermi.

Los resultados presentados en este capítulo constan en el Anexo IV y se obtuvieron en el marco de una colaboración con los Dres. J. J. Rodríguez-Nuñez (Univ. de Carabobo, Venezuela) y R. Citro (Università di Salerno, Italia).

Capítulo 6

Propiedades electrónicas del estado normal de superconductores

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$

6.1 Introducción

Muchos aspectos del estado normal de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, tales como el efecto de las correlaciones electrónicas sobre la estructura electrónica, la dependencia con dopaje y temperatura de las propiedades espectrales, permanecen sin ser estudiadas, lo cual motivó nuestra investigación. Una buena descripción de la estructura electrónica de los nuevos superconductores basados en BiS_2 es fundamental para comprender su diagrama de fases y las propiedades de los estados normal y superconductor. Para describir los primeros reportes de experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) sobre las particularidades del estado normal paramagnético de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, hemos usado el modelo microscópico mínimo general descrito en el Capítulo 4. En este caso, para las bandas efectivas usadas como punto de partida, empleamos las dos bandas efectivas propuestas por Usui *et al.*, [108], las cuales están relacionadas con los orbitales $\text{Bi-}(p_Y, p_X)$ y $\text{S-}(p_Y, p_X)$. En este capítulo, presentamos los resultados de nuestro estudio de propiedades espectrales del estado normal paramagnético de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. En particular, analizamos el efecto de las correlaciones electrónicas, las cuales se cree que son moderadas en estos compuestos, así como también el efecto del dopaje y la temperatura sobre las propiedades espectrales. Hemos encontrado que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas permite mejorar la descripción de los pocos resultados de ARPES disponibles hasta ahora y de fotoemisión de rayos-X suaves (en inglés, Soft X-Ray Photoemission Spectroscopy) para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Nuestro tratamiento analítico nos permitió predecir la densidad espectral alrededor del mínimo de la banda de conducción en $\vec{k}_0 = (0.45\pi, 0.45\pi)$, y la dependencia con

temperatura de las propiedades espectrales en diferentes puntos de la zona de Brillouin, la cual podría verificarse con experimentos de ARPES dependientes de temperatura.

6.2 Modelo de Usui *et al.* para los orbitales efectivos no-correlacionados en superconductores basados en BiS_2 .

Como se hizo para los superconductores ferropnictidos en Ref.[160], en el año 2012 Usui *et al.*,[108] propusieron un modelo de enlaces fuertes (TB) para describir la física de bajas energías para los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. El modelo TB[108] fue obtenido a partir de un cálculo de bandas de primeros principios, donde se encontró que las bandas cerca del nivel de Fermi presentaban principalmente una mezcla de orbitales relacionados a Bi y S: concretamente, las proyecciones sobre el plano de los orbitales Bi-6*p* y S-3*p*. Los autores construyeron orbitales de Wannier localizados máximamente para obtener un modelo TB efectivo de dos orbitales, que en nuestro trabajo usamos para describir la energía cinética del Hamiltoniano microscópico propuesto.

Usui *et al.*,[108] obtuvieron un hamiltoniano reducido conformado por dos orbitales efectivos bidimensionales, mediante las siguientes consideraciones: extrayendo la porción de las bandas las cuales son relevantes para describir las capas de BiS_2 , suponiendo además que son los relevantes para la superconductividad en estos materiales, y despreciando los saltos de electrones entre capas vecinas, y concentrándose en las bandas que intersectan el nivel de Fermi. El modelo efectivo[108] dá dos bandas (por capa de BiS_2), las cuales poseen un carácter cuasi-unidimensional, lo que provee un buena anidación (nesting) de la superficie de Fermi, con una dispersión caracterizada por dos mínimos en las bandas de conducción localizados en los puntos $X = (\pi, 0)$ y $\vec{k}_0 = (0.45, 0.45)\pi$. Cálculos DFT[108] indicaron que la topología de la superficie de Fermi experimentaría cambios considerables con el dopaje, los cuales puede describir el modelo efectivo de dos orbitales. Concretamente, para niveles de dopaje bajos los bolsillos (pockets) de electrones se localizan en los puntos de la zona de Brillouin $K = (0, \pm\pi)$ o $X = (\pm\pi, 0)$, y evolucionan hacia dos bolsillos de agujeros alrededor de los puntos de la zona de Brillouin $\Gamma = (0, 0)$ y $M = (\pi, \pi)$. Usui *et al.*[108] además puntualizaron que el llenado total de electrones en las bandas efectivas en el modelo de dos orbitales, n , podría ser considerado como: $n = x$ para la descripción de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Las dos bandas efectivas por Usui *et al.*,[108] para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ tienen la siguiente forma:

$$E_d(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_X + \epsilon_Y \pm \sqrt{(\epsilon_X - \epsilon_Y)^2 + \epsilon_{XY}^2} \right] - \mu \quad (6.1)$$

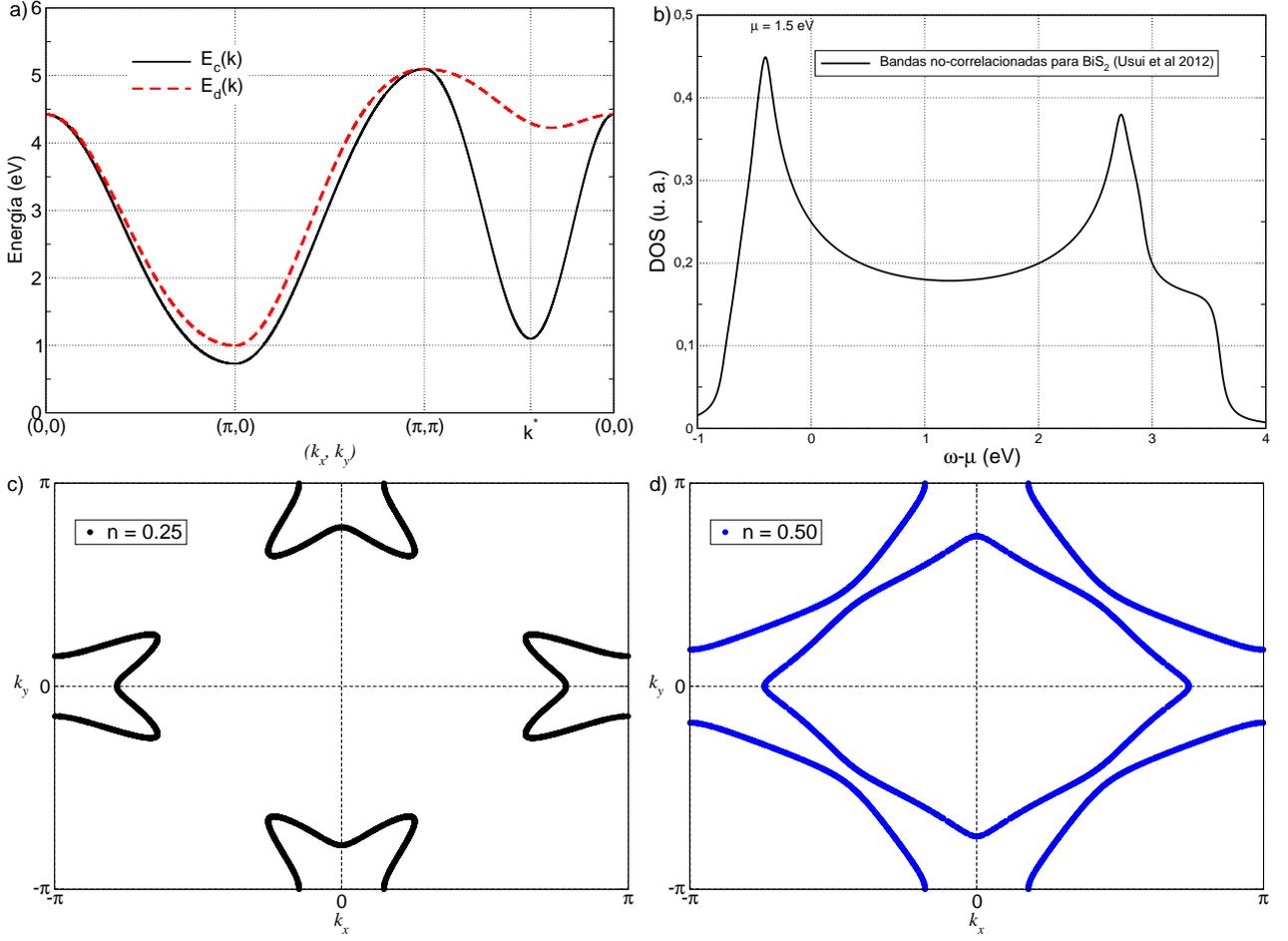


Figura 6.1: Modelo efectivo no-correlacionado para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$: (a) Bandas efectivas para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, propuestas en Ref.[108]. (b) Densidad de estados correspondiente a las bandas electrónicas no-correlacionadas en BiS_2 reproducida de Ref.[108]. (c) Topología de la superficie de Fermi característica a dopajes bajos. (d) Topología de la superficie de Fermi característica a dopajes altos.

donde μ es el potencial químico, y:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_X(\vec{k}) &= t_0 + 2t_1(\cos k_x + \cos k_y) + 2t_3 \cos(k_x - k_y) + 2t_4 \cos(k_x + k_y) \\
 &\quad + 2t_6 [\cos(2k_x + k_y) + \cos(k_x + 2k_y)] + 2t_8 [\cos(2k_x - k_y) + \cos(k_x - 2k_y)] \\
 \epsilon_Y(\vec{k}) &= t_0 + 2t_1(\cos k_x + \cos k_y) + 2t_3 \cos(k_x + k_y) + 2t_4 \cos(k_x - k_y) \\
 &\quad + 2t_6 [\cos(2k_x - k_y) + \cos(k_x - 2k_y)] + 2t_8 [\cos(2k_x + k_y) + \cos(k_x + 2k_y)] \\
 \epsilon_{XY}(\vec{k}) &= 2t_2(\cos k_x - \cos k_y) + 2t_5(\cos 2k_x - \cos 2k_y) + 4t_7[\cos(2k_x + k_y) - \cos(k_x + 2k_y)]
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Los parámetros de hopping incluyen interacciones hasta cuartos vecinos en Ecs. 6.2, entre sitios de la red cuadrada formada por átomos de Bi. Pueden ser tomados de las Refs.[108, 121]: $t_0 = 2.811$, $t_1 = -0.167$, $t_2 = 0.107$, $t_3 = 0.880$, $t_4 = 0.094$, $t_5 = -0.028$, $t_6 = 0.014$, $t_7 = 0.020$, $t_8 = 0.069$, todos ellos en unidades de eV. En la Figura 6.1 mostrados la densidad de estados total del sistema no-interactuante.

6.3 Resultados y discusión

En esta sección presentamos nuestros resultados de la estructura electrónica obtenidos en nuestro tratamiento para el estado normal paramagnético de los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, para diferentes valores de temperatura y dopaje, usando el modelo microscópico presentado en el Capítulo 4. Comparamos nuestros resultados con los relativamente pocos datos experimentales de ARPES y fotoemisión de rayos-X y con los resultados teóricos previos que están disponibles para estos compuestos. Resolvemos numéricamente las ecuaciones auto-consistentes para las funciones de Green detalladas en la Sección 4.3, usando los parámetros de enlace fuerte de la Ref.[108] para las bandas efectivas no-interactuantes propuestas para describir la física baja energía de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Con respecto a la precisión usada para el método de muestreo de Chadi-Cohen[197] empleado para la evaluación de las sumatorias sobre la zona de Brillouin en las funciones de Green, ésta es especificada por el orden ν : encontramos una buena convergencia en la mayoría de nuestros resultados usando el séptimo orden ($\nu = 7$) para generar los puntos especiales de la zona de Brillouin correspondiente a una red cuadrada,[197] sin embargo, en los resultados expuestos en este capítulo todas las funciones densidad espectral y las densidades de estados totales fueron obtenidas usando el noveno orden para mejorar la precisión, excepto para las Figuras 6.2 y 6.3 donde usamos $\nu = 8$ (tal como lo indicamos en las respectivas descripciones de las figuras). Tal como se explicó en el Capítulo 5, notar que el orden $\nu = 8$ para el muestreo de la zona de Brillouin para una red cuadrada implica el uso de 8256 puntos especiales dentro de la zona de Brillouin, mientras que $\nu = 9$ implica el uso de unos 32896.[197]

Primero, discutimos por separado el efecto de las correlaciones electrónicas intra- e inter-orbitales en nuestro tratamiento para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, en particular sobre la densidad de estados. Además analizamos la renormalización de la superficie de Fermi y de las bandas efectivas por las correlaciones. Hacemos una comparación de nuestros resultados con los datos para los corrimientos del potencial químico para valores específicos de dopaje con electrones, lo cual nos permitirá identificar el rango de valores que usaremos en el resto del capítulo para una descripción apropiada de estos compuestos. Luego, en la subsección 6.3.2 nos enfocamos en la dependencia con momento de la función densidad espectral a lo largo de caminos de simetría de la zona de Brillouin de una red cuadrada, comparando nuestros resultados con los datos de

ARPES en el punto X reportados, y predecimos la densidad espectral que se esperaría cerca de $k_0 = (0.45, 0.45)\pi$ (el segundo mínimo de la banda de conducción relevante para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$). En la subsección 6.3.3 discutimos la dependencia con dopaje de la densidad de estados total. En la subsección 6.3.4 predecimos la dependencia con temperatura de la densidad de estados total y de la función densidad espectral en diferentes puntos k para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, y además comparamos nuestros resultados con los datos experimentales disponibles en otra familia de compuestos: $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$.

6.3.1 Efecto de las interacciones coulombianas intra- e inter-orbitales sobre la estructura electrónica y la topología de la superficie de Fermi.

Aunque han sido propuestos diferentes escenarios para describir la superconductividad en los compuestos basados en BiS_2 , tal como lo discutimos en la Introducción General, en la actualidad no existe un acuerdo acerca de los mecanismos relevantes que dan lugar a ésta. Las similitudes entre estos compuestos y los cupratos y ferropnictidos indican la posibilidad de mecanismos de apareamiento no convencionales que involucran correlaciones electrónicas,[121] aunque posiblemente estas últimas no sean muy fuertes.[108]

En esta subsección analizamos el efecto de las correlaciones electrónicas intra- e inter-orbitales incluidas en el modelo para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ presentado en la Sección 6.2. Comparamos los resultados obtenidos con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden para las funciones de Green electrónicas, detallado en el Capítulo 4, con otros resultados teóricos y los relativamente pocos datos experimentales disponibles, determinando valores típicos para U y V que serán usados en el resto de Capítulo.

Primero mostramos los efectos separados de los parámetros de interacción incluidos en el modelo. En la Figura 6.2(a) mostramos la densidad de estados total en función de la energía, para diferentes valores de la correlación intra-orbital U entre 0 y 1.5 eV, para un valor fijo para la interacción inter-orbitales: $V = 0$, y a la misma temperatura de $T = 10\text{K}$ y llenado de electrones $n = 0.46$ como en el único experimento de ARPES en el estado normal disponible para la familia $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ [118]. En estos valores de temperatura y dopaje, para $U = 1.5\text{eV} = 2V$ tenemos un valor para el potencial químico: $\mu = 1.11\text{ eV}$. Siendo el ancho de bandas total $W \sim 4.5\text{ eV}$ para la estructura de bandas efectiva no interactuantes de la Ref.[108], $U = 1.5\text{ eV}$ correspondería aproximadamente a $0.33W$. Con el incremento de U , predecimos que la principal diferencia entre las curvas para la densidad de estados total (ver la Fig. 6.2(a)) sería un aumento monótono del peso espectral del pico localizado ligeramente por debajo del nivel de Fermi E_F con respecto al caso no-interactuante ($U = 0 = V$).

En la Figura 6.2(b), nos centramos en estudiar el efecto de la interacción de Coulomb inter-

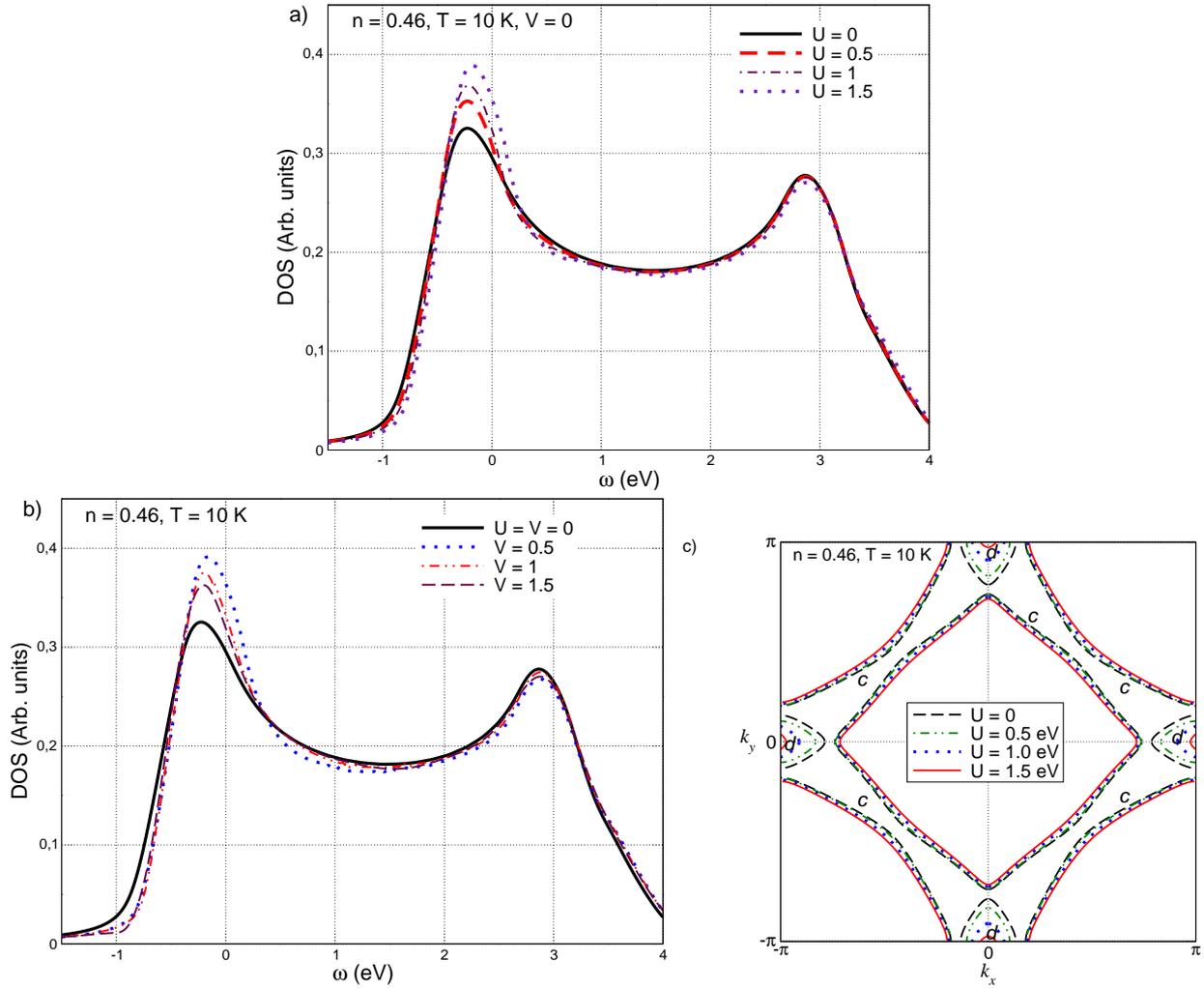


Figura 6.2: a) Densidad de estados total en función de energía, $A(\omega)$ (ω medida con respecto al nivel de Fermi, E_F), para valores diferentes de U (indicados en la Figura), y un valor $V = 0$ fijo; b) $A(\omega)$ para valores diferentes de V (tal como se indica en la Figura), a $U = 1.5$ eV fijo (excepto para la línea sólida: que muestra el caso sin correlaciones); c) Efecto de las correlaciones sobre la superficie de Fermi: U como se indica en la figura y $V = U/2$, las etiquetas c y d indican el carácter orbital de cada conjunto de capas de la superficie de Fermi. En esta figura: el llenado de las bandas electrónicas $n = x = 0.46$ ($\mu = 1.11$ eV) y la temperatura: $T = 10$ K. Los parámetros de enlace fuerte para el sistema no-interactuante tomados de la Ref. [108]: $t_0 = 2.811$, $t_1 = -0.167$, $t_2 = 0.107$, $t_3 = 0.880$, $t_4 = 0.094$, $t_5 = -0.028$, $t_6 = 0.014$, $t_7 = 0.020$, $t_8 = 0.069$, y en unidades de eV. $\vec{k}_0 = (0.45, 0.45)\pi$ (en eV). Orden para las sumatorias de Chadi-Cohen para la zona de Brillouin: $\nu = 8$.

orbitales V sobre la densidad de estados, cuando consideramos un valor fijo de $U = 1.5$ eV (el caso $U = 0 = V$ es incluido para comparación). Encontramos que el efecto del incremento de

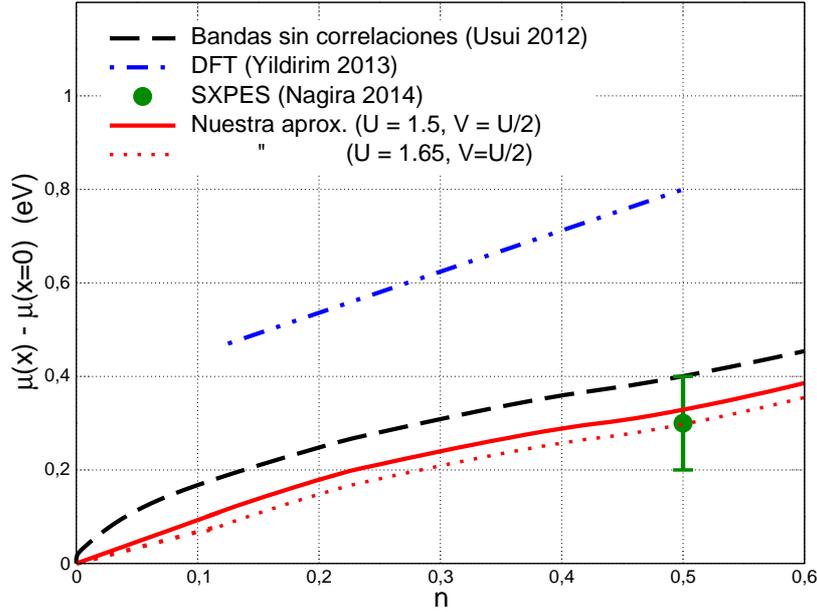


Figura 6.3: Dependencia del corrimiento del potencial químico con el llenado de bandas electrónicas total ($n = x$): comparación entre datos de fotoemisión de rayos-X suaves a $T = 300$ K en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, [119], predicciones DFT, [120] el modelo de dos orbitales no-interactuantes [108] y los resultados incluyendo correlaciones con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden a $T = 300$ K.

V es opuesto al observado para el incremento de U , con una tendencia efectiva a apantallar el efecto de este último: el principal efecto de aumentar V es una disminución monótona del peso espectral del pico de la densidad de estados localizado ligeramente por debajo del nivel de Fermi, con una densidad de estados total que evoluciona hacia el caso no interactuante ($U = 0 = V$). Por lo tanto, debido a las diferencias entre la estructura de bandas relevantes de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ [108] y la de los ferropnictidos (que estudiamos en el Capítulo 5) [160], y las correspondientes diferencias en la ubicaciones del nivel de Fermi en ambos casos, predecimos una notable diferencia en el efecto de las correlaciones electrónicas inter-orbitales V : la cual es relevante en los superconductores basados en BiS_2 , mientras que en gran medida irrelevante para los ferropnictidos [12, 59, 166]. Este es un hecho ya puntualizado en conexión con otros sistemas correlacionados, [225, 226] donde la presencia de dos o más bandas cercanas en energías al nivel de Fermi E_F , con una densidad de electrones relativamente baja (tal como sería el caso de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ [108]), amplificaría el efecto de las correlaciones electrónicas inter-orbitales.

La superficie de Fermi no-interactuante de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ ha sido discutida en la Ref. [108, 121], la cual incluye un cambio topológico de la superficie de Fermi entre una característica topológica de dopaje bajo, confirmada experimentalmente por experimentos de ARPES en compuestos relacionados: $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ [227, 228], y una característica topológica de dopajes

altos, confirmada experimentalmente por ARPES en $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$ [118]. Usando el modelo de dos orbitales efectivos no-interactuantes propuesto por Usui *et al.*[108], el cambio topológico de la superficie de Fermi ocurriría en el dopaje crítico: $n_{crit} = 0.44$, mientras que hemos verificado que este valor se reduce cuando las correlaciones son tomadas en cuenta: para $U = 1.5 \text{ eV} = 2 \text{ V}$ con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden encontramos $n_{crit} = 0.35$, mientras que en la aproximación de Hartree-Fock $n_{crit} = 0.22$. En la Figura 6.2(c) mostramos el efecto de la renormalización por las correlaciones electrónicas sobre la superficie de Fermi obtenida en nuestro tratamiento para $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$ y la comparamos con el resultado no-interactuante[108], a la temperatura $T = 10\text{K}$ para la composición nominal $x = n = 0.46$, exhibiendo una superficie de Fermi con la topología característica de dopajes altos. Predecimos que el principal efecto del incremento de las interacciones electrónicas sería el mejoramiento de las propiedades de nesting en porciones grandes de la superficie de Fermi (en particular, la gran capa central alrededor de Γ , relacionada con los orbitales c). Curiosamente, un efecto similar sobre el nesting fue reportado por Martins *et al.*[121] pero como un resultado del incremento del dopaje en el mismo trabajo donde los autores establecieron una relación entre las propiedades de cuasi-nesting de la superficie de Fermi, las fluctuaciones de espín y la superconductividad en los superconductores basados en BiS_2 . La Figura 6.2(c) confirma que, para un llenado de electrones fijo, el tamaño de la superficie de Fermi se conserva con el incremento de las correlaciones electrónicas, tal como se espera: encontramos que la reducción del área de los bolsillos de electrones relacionados con la banda d , se compensa con el incremento del área de la superficie de Fermi relacionada con los electrones c .

Con la finalidad de determinar valores típicos para los parámetros U y V para una descripción adecuada de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, en la Figura 6.3 comparamos diferentes resultados para el corrimiento del potencial químico en función del dopaje. Incluimos la estimación experimental de SXPS de la Ref.[119] quienes, suponiendo que el nivel de Fermi de la muestra correspondiente a $x = 0$ está localizado en el fondo de la banda de conducción, dedujeron un corrimiento para el potencial químico de $\sim 0.3\text{eV}$ entre las muestras de $x = 0$ y 0.5 . Este valor es mucho mas pequeño que el esperado de un cálculo de bandas en la Ref.[120] (0.8 eV), que además mostramos en la Figura 6.3. Además, notar en la Figura 6.3, que el modelo de dos orbitales efectivo no-interactuante[108] da un valor para el corrimiento del potencial químico de $\sim 0.4 \text{ eV}$ entre $x = 0$ y 0.5 , y que la inclusión de correlaciones electrónicas con nuestro tratamiento perturbativo, la descripción del resultado experimental puede ser mejorada. Por lo tanto, en lo que sigue presentaremos nuestros resultados para la descripción de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ fijando el valor de los parámetros para las correlaciones electrónicas $U = 1.5 \text{ eV}$ y $V = 0.75 \text{ eV}$, los cuales son valores similares a aquellos usados en la Ref.[121] para estudiar otras propiedades.

Finalmente, en la Figura 6.4 comparamos la estructura de bandas renormalizada para

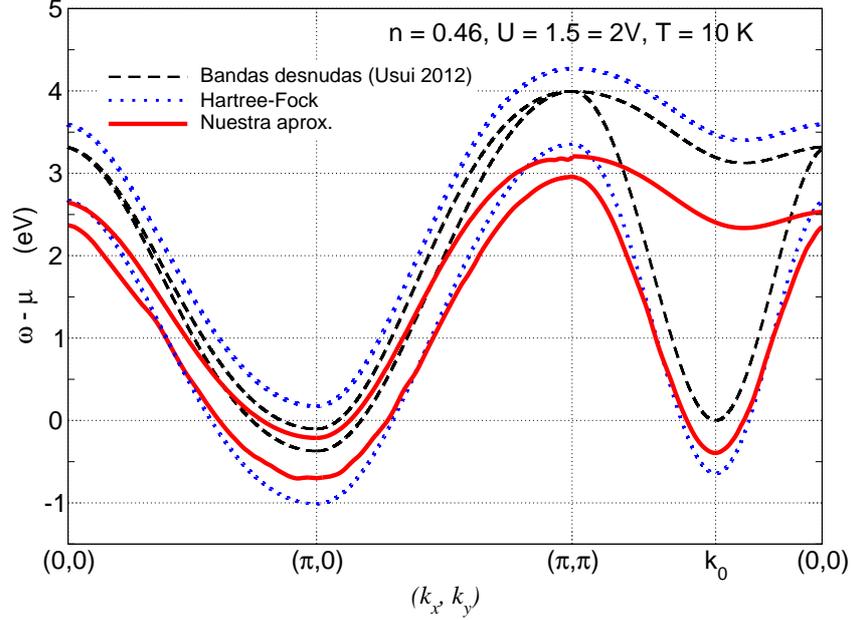


Figura 6.4: Renormalización de la estructura de bandas: comparación de la renormalización por las correlaciones electrónicas ($U = 1.5eV = 2V$). Líneas sólidas: nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden; línea punteada: Hartree-Fock, con la estructura de bandas no-interactuante (línea discontinua[108]) del modelo con dos orbitales para $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. En cada caso: la banda superior corresponde al orbital d , y la banda inferior al orbital c . $\vec{k}_0 = (0.45, 0.45)\pi$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ obtenida incluyendo correlaciones en nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden (detallado en la Sección 4.3 y Apéndice A) con los resultados a primer orden (Hartree-Fock), y las bandas efectivas del modelo de dos orbitales no-interactuante propuesto en la Ref.[108]. Notar que, incluyendo correlaciones, se rompe la degeneración de la estructura de bandas no-interactuante en los puntos Γ y M . Mientras que en la aproximación Hartree-Fock una renormalización tipo banda rígida (independiente de k) da un ancho de banda total mayor, la renormalización obtenida con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden es dependiente de k y da un estrechamiento de la estructura de bandas total con respecto al modelo con dos orbitales no-interactuantes.[108] Notar además en la Figura 6.4, que mientras el modelo no-interactuante y nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden para incluir correlaciones están en acuerdo cerca de $\vec{k} = (\pi, 0)$, en colocar electrones en las bandas c y d las cuales cruzan el nivel de Fermi, en la aproximación Hartree-Fock solamente electrones c aparecen; mientras en $\vec{k}_0 = (0.45, 0.45)\pi$: los tres enfoques están de acuerdo en que solamente electrones c aparecen, aunque la banda no-interactuante apenas toca al nivel de Fermi mientras que se predice que mas electrones c estarán presentes cuando las correlaciones electrónicas son incluidas.

6.3.2 Dependencia con momento \vec{k} de la densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$

En esta sección, exhibimos los resultados de la función de densidad espectral obtenidos con nuestro tratamiento a lo largo de dos caminos dentro de la zona de Brillouin, alrededor de los dos mínimos de la estructura de bandas de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ relevantes, mostrados en la Figura 6.4.

Primero, en la Figura 6.5 exhibimos $A(\vec{k}, \omega)$ en función del momento cristalino \vec{k} alrededor de X , a bajas temperaturas: $T = 10\text{K}$, y dopaje $n = x = 0.46$, los parámetros fueron elegidos de manera tal que podamos comparar nuestros resultados directamente con los datos de ARPES disponibles para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. [118] La Figura 6.5(a) muestra la función de densidad espectral calculada con el modelo de dos orbitales no-interactuantes de Usui *et al.* [108]: notar que a lo largo del camino de la zona de Brillouin considerado alrededor del punto X esta exhibe una estructura de dos picos. Los dos picos están definidos y separados, y poseen el mismo peso espectral, estos picos representan los mínimos de las bandas de conducción no interactuantes c y d cruzando el nivel de Fermi E_F cerca del X , tal como se puede observar en la Fig. 6.4. Experimentos ARPES para $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$ [118] indican que que el fondo de la banda de conducción de menor energía E_{min} está ubicado cerca de -0.75 eV , mientras que en las Figuras 6.5(a) y 6.4, en la ausencia de correlaciones este se localiza cerca de -0.37 eV . Curiosamente, incluyendo los efectos de renormalización debido a las correlaciones con nuestro enfoque perturbativo de segundo orden nos encontramos con que el acuerdo con ARPES mejora: concretamente, en la Figura 6.5(b) exhibimos nuestra función de densidad espectral normalizada calculada alrededor de X , la cual nos da $E_{min} \sim -0.7\text{ eV}$ para $U = 1.5\text{ eV} = 2V$ (como es notorio además en la Figura 6.4), un valor más cerca del resultado ARPES. Mientras tanto, notar que la aproximación Hartree-Fock sobreestima la corrección, dando $E_{min} \sim -1\text{ eV}$, y un peso espectral igual en los dos picos. Como se puede observar en la Figura 6.5(b), nuestro enfoque incluyendo correlaciones también captura el cambio en la distribución de peso espectral entre los dos picos a lo largo de la trayectoria de la zona de Brillouin, lo cual está presente en los resultados de ARPES. [118]

Como una predicción, en las Figuras 6.6(a) y 6.6(b) exhibimos la densidad espectral no-interactuante y nuestra función de densidad espectral a lo largo del camino de simetría $M-\Gamma$, y alrededor de $\vec{k}_0 = (0.45\pi, 0.45\pi)$, respectivamente. Esta región de la zona de Brillouin no ha sido explorada con ARPES para los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Comparando los resultados en la Figura 6.5(b) con aquellos en la Figura 6.6(b), uno puede ver que los efectos de renormalización por las correlaciones electrónicas alrededor de E_F son más relevantes cerca del punto X que cerca de \vec{k}_0 .

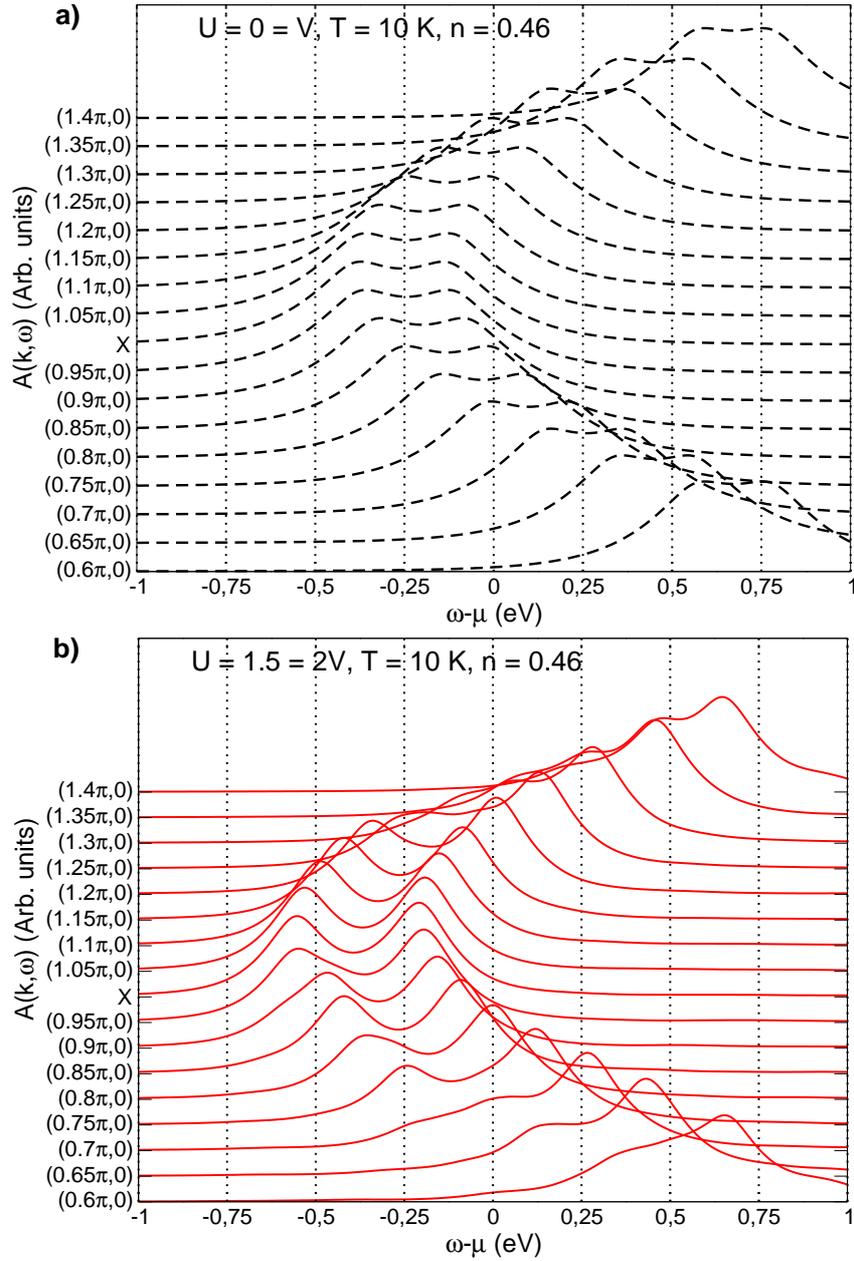


Figura 6.5: Densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en función de la energía ω , para diferentes puntos de la zona de Brillouin (curvas mostradas están desplazadas verticalmente para mostrar la evolución a lo largo del camino de simetría $X - \Gamma$): a) para el modelo con dos orbitales no-interactuantes[108], b) el presente trabajo: modelo de dos orbitales correlacionados, con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden. Parámetros: $U = 1.5 \text{ eV} = 2V$, otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

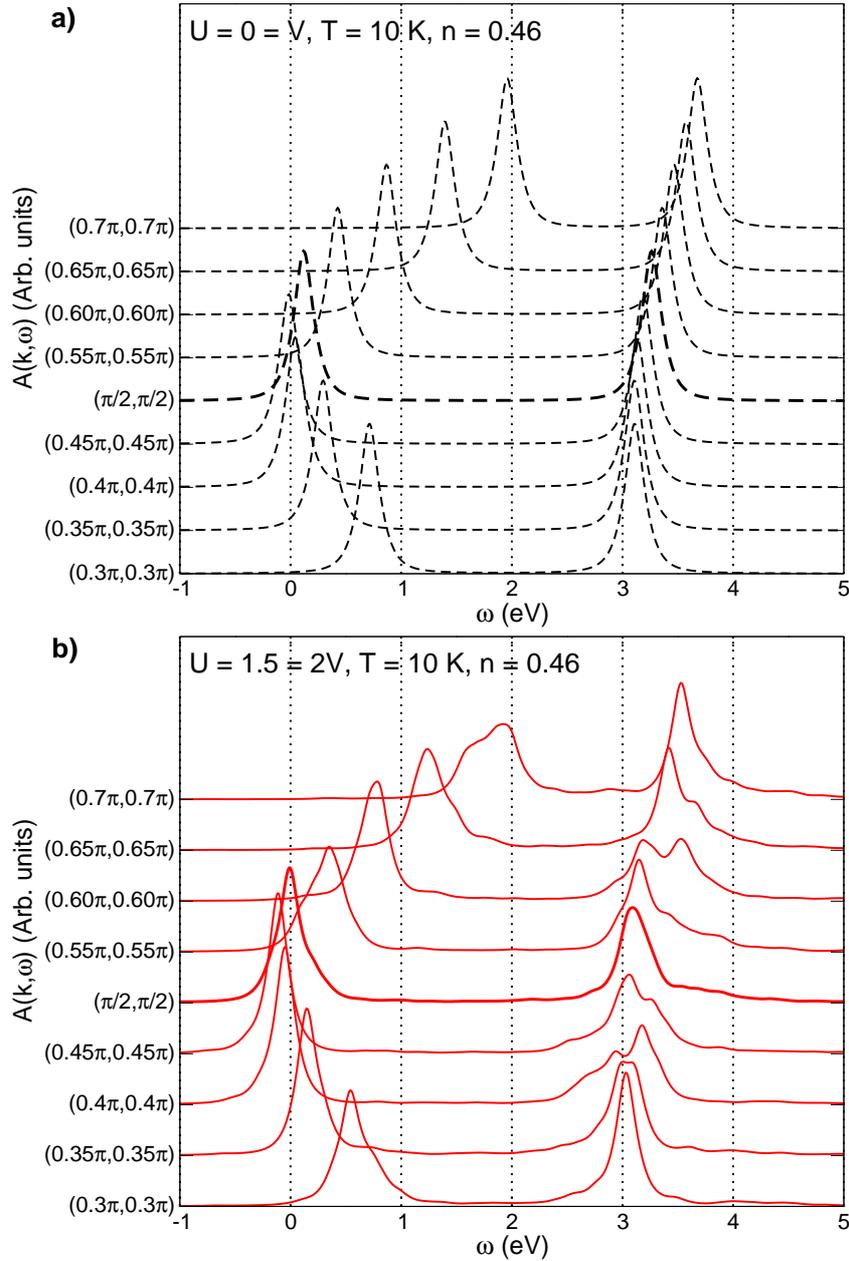


Figura 6.6: Densidad espectral $A(\vec{k}, \omega)$ en función de la energía ω , para diferentes puntos de la zona de Brillouin (curvas mostradas están desplazadas verticalmente para mostrar la evolución a lo largo del camino de simetría $M - \Gamma$, alrededor \vec{k}_0 : a) para el modelo de dos orbitales no-interactuante[108], b) el presente trabajo: modelo de dos orbitales correlacionados, con nuestro tratamiento perturbativo a segundo orden. Parámetros: $U = 1.5 \text{ eV} = 2V$, otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

6.3.3 Efecto del dopaje con electrones sobre la DOS

En esta subsección nos enfocamos en el estudio del efecto del dopaje con electrones sobre las propiedades espectrales. En la Figura 6.7(a), mostramos nuestra densidad de estados total

para valores de dopaje n entre 0.29 y 0.62. Encontramos que con el aumento de dopaje con electrones, n , se produce un corrimiento tipo banda rígida de las posiciones de los picos hacia energías mas bajas, en acuerdo con resultados de SXPES[119] y DFT[120] cerca del nivel de Fermi en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ con valores de x entre 0 y 0.5.

Además, nuestros resultados para la densidad de estados total (DOS) describen un aumento del peso espectral del pico localizado a la energía mas baja (mas cerca del nivel de Fermi) como consecuencia del dopaje con electrones, tal como se reportó en los experimentos SXPES.[119] Este hecho es una reminiscencia de los efectos mencionados del aumento de U sobre la DOS y sobre la topología de la superficie de Fermi que discutimos en la Sección 6.3.1, además en conexión con la Ref.[121], y justificaría la reducción de n_{crit} para el cambio topológico de la superficie de Fermi como resultado del incremento de U . Sin embargo, en la Figura 6.7(a) encontramos una diferencia: ya que el aumento del dopaje no solo aumenta el peso espectral del pico cerca de E_F , tal como lo produce el aumento de U , sino que este además desplaza los picos de la densidad de estados hacia energías mas bajas, como lo encontrado en SXPES.[119]

Como mencionamos antes, el modelo con dos orbitales efectivos,[108] el cual fue determinado tomando en cuenta principalmente a los orbitales Bi-6*p* y S-3*p* cerca de E_F , es adecuado para describir las propiedades físicas de baja energía de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Sin embargo, para una descripción de la densidad de estados entre 1 eV y 4 eV, la inclusión de los orbitales correspondientes a los átomos de La y O podría ser importante.[8, 120]

En la Figura 6.7(b), exhibimos el efecto del dopaje sobre el llenado de cada una de las bandas efectivas: a pesar de que ambas muestran un aumento monótono del llenado en función de n , consistente con lo mencionado anteriormente, observamos que la mayoría de los electrones ocupan la banda de c (de menor energía). Encontramos que la banda d permanece casi vacía por debajo de $n = 0.2$. El recuadro de la la Figura 6.7(b) muestra el potencial químico en función de n a temperatura baja $T = 30K$, el cual exhibe un punto de inflexión en $n = 0.44$.

6.3.4 Efecto de la temperatura sobre la DOS y la densidad espectral

Primero, presentaremos nuestra predicción para la dependencia con temperatura de la densidad de estados total (DOS) de los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. En la Figura 6.8(a), mostramos la DOS calculada para varias temperaturas y $n = 0.46$ (este valor de dopaje corresponde a la muestra estudiada por ARPES a $T = 10K$ [118]).

Notar que la DOS mostrada en la Figura 6.8(a), la cual incluye la suma de todas las contribuciones de la zona de Brillouin completa, es casi independiente de la temperatura. El pico cerca de E_F se muestra amplificado en el recuadro dentro de la Figura 6.8(a): con el aumento de la temperatura se observa una ligera reducción del peso espectral del pico. Además, en la Figura 6.8(b) graficamos los llenados de las bandas correspondientes, n_c y n_d , en función

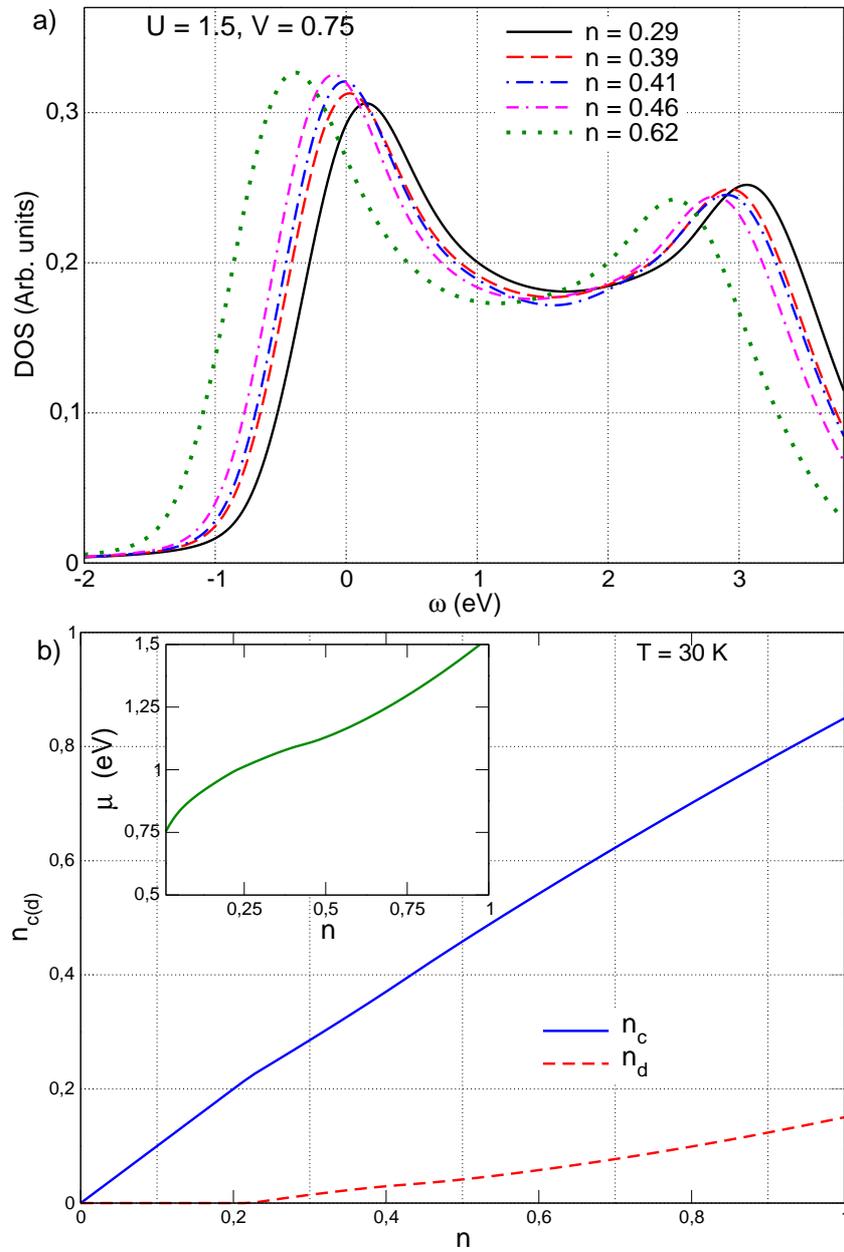


Figura 6.7: Efecto de dopaje. (a) Densidad de estados total $A(\omega)$, DOS, para diferentes valores de dopajes con electrones (indicados en la figura) a $T = 10$ K. (b) Llenados de las bandas c y d en función del dopaje a $T = 30$ K. Recuadro: dependencia del potencial químico con el llenado de bandas total a $T = 30$ K. $U = 1.5$ eV = $2V$, y otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

de la temperatura. Ya que para los valores de dopaje y temperatura considerados, el nivel de Fermi cae dentro las bandas c y d , cuyos llenados cambian suavemente, la observación de una dependencia de la densidad de estados total con temperatura casi despreciable no es

sorprendente.

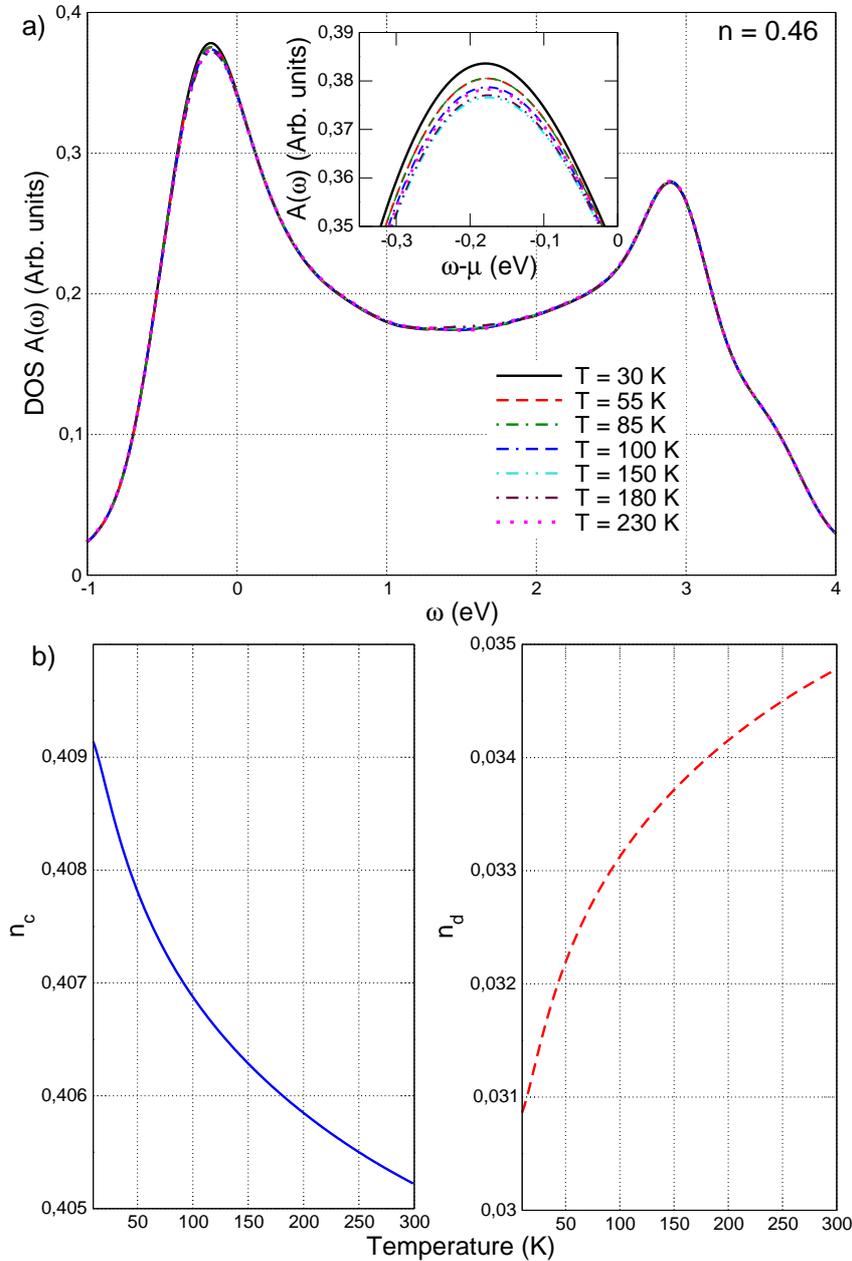


Figura 6.8: Dependencia con temperatura a $n = 0.46$. (a) DOS a diferentes temperaturas (como indicado en la figura). Recuadro: ampliación, mostrando la dependencia con temperatura del pico cerca del nivel de Fermi E_F . (b) llenados de las bandas c y d , en función de la temperatura. Parámetros: $U = 1.5 \text{ eV} = 2V$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto para: $\nu = 9$.

En lo que sigue nos enfocaremos en el estudio de la dependencia con temperatura de la función densidad espectral, haciendo una predicción de esta última en los compuestos

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, para los cuales no contamos con resultados experimentales de ARPES en función de la temperatura. Haremos una comparación con los resultados experimentales de ARPES en función de la temperatura disponibles para los compuestos relacionados $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ [228]. Con la finalidad de hacer una comparación directa con los resultados experimentales de ARPES [228] nuestros resultados para las densidades espectrales que presentaremos en esta sección, denotadas como $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, han sido convolucionadas con una resolución experimental para la energía $\delta E = 25 \text{ meV}$. [228]

Primero, predecimos la evolución con la temperatura de la función de densidad espectral para los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, fijando los valores \vec{k} en los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin más relevantes, a saber los mínimos de la banda de conducción en X y \vec{k}_0 mostrados en la Figura 6.4. En la Figura 6.9(a), mostramos nuestros resultados para la dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k} = X, \omega)$ en $n = 0.46$, valor de dopaje que corresponde al compuesto $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$, estudiado por ARPES solamente a la temperatura $T = 10\text{K}$ en la Ref. [118]. En la Figura 6.9(a), la densidad espectral en X exhibe un amplio lomo (hump) ligeramente asimétrico, el cual se extiende desde aproximadamente -1 eV hasta ligeramente por arriba de E_F , en acuerdo con los resultados de la Ref. [118] a $T = 10\text{K}$ (y con nuestros resultados de la Figura 6.5(b) convolucionados con $\delta E = 25 \text{ meV}$). Con el aumento de la temperatura, encontramos que el peso espectral se reduce en forma monótona, y no se observa la aparición de nuevos picos con temperatura. El recuadro en la Figura 6.9(a), muestra el peso espectral del lomo integrado en función de la temperatura, medido con respecto a su peso espectral en $T = 230 \text{ K}$ (que denotamos como $HW(T) - HW(230\text{K})$) tal como se hizo en el análisis de datos experimentales reportados para $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. [228] En la Figura 6.9(b), predecimos la evolución con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ en \vec{k}_0 , lo cual aún no ha sido explorado por ARPES. La función espectral exhibe un único pico cerca de E_F , el cual se desplaza hacia energías menores cuando se aumenta la temperatura. Además, son visibles los efectos de ensanchamiento térmico estándar del peso espectral del pico. Por otro lado, hemos verificado que el peso espectral total integrado en función de la temperatura permanece constante. Entre 100 y 150 K, encontramos una despreciable dependencia con temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ en \vec{k}_0 . La dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ que estamos prediciendo para el compuesto $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$ en la Figura 6.9 prodría ser verificada por futuros experimentos de ARPES en X y en \vec{k}_0 .

Finalmente, en la Figura 6.10, comparamos nuestros resultados para la densidad espectral dependiente de la temperatura que predecimos para $\text{LaO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$, con los únicos reportes de experimentos de ARPES dependientes de temperatura que hemos encontrados para otro compuesto de la familia BiS_2 : $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ [228]. Este valor de dopaje corresponde al dopaje con electrones óptimo para la superconductividad en los compuestos ($T_c = 4 \text{ K}$) en los compuestos $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Para facilitar una comparación directa entre resultados incluidos

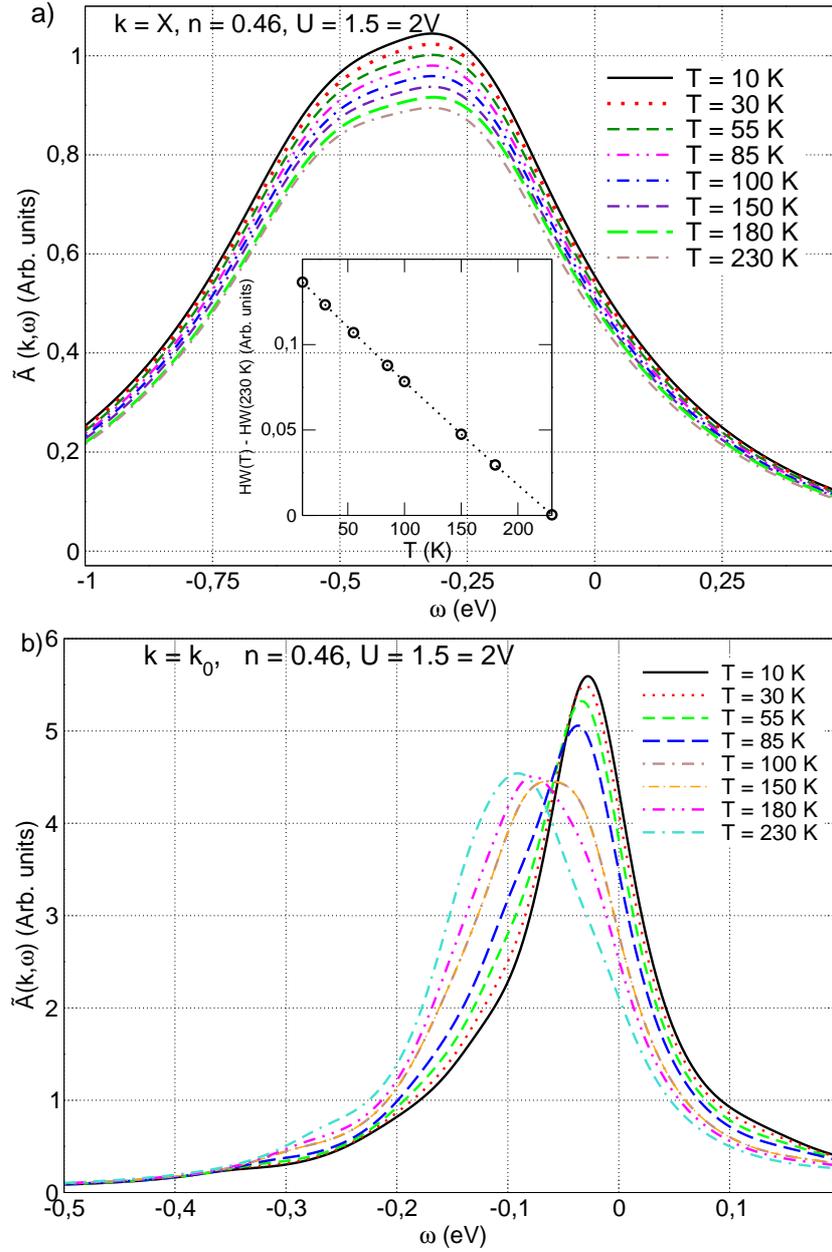


Figura 6.9: a) Dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en $\vec{k} = X$ (para las temperaturas mostradas en la figura) y b) Dependencia con la temperatura de $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$, en $\vec{k}_0 = (0.45\pi, 0.45\pi)$. $U = 1.5$ eV, $V = 0.75$, $n = 0.46$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

en la Figura 6.10, hemos usado el mismo tratamiento de datos adoptado en la Ref.[228]: para eliminar los efectos de ensanchamiento térmico, los datos para la densidad espectral $\tilde{A}(\vec{k}, \omega)$ fueron divididos por la función de Fermi convolucionada con la resolución experimental para cada temperatura, y finalmente todos los espectros fueron multiplicados por la función de Fermi a $T = 10$ K.

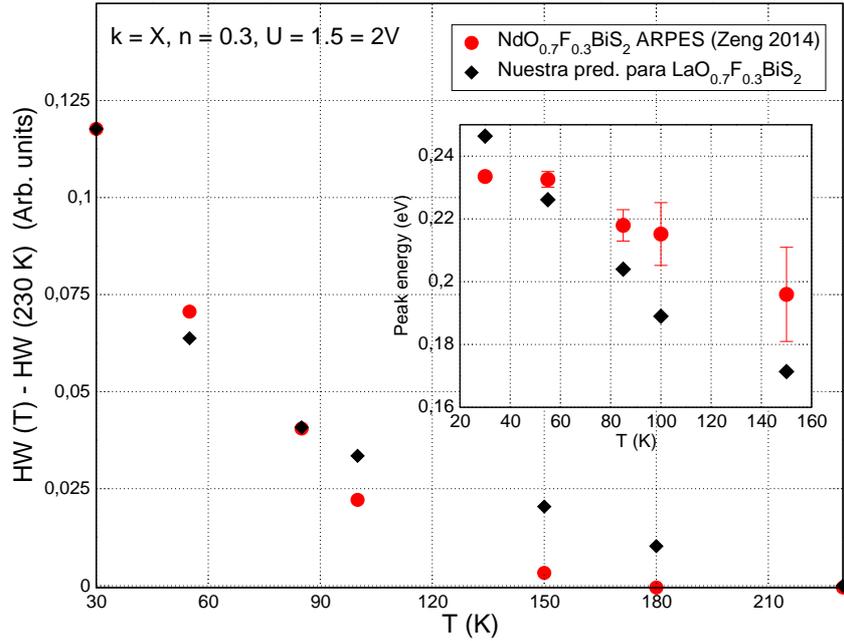


Figura 6.10: Peso espectral de $A(\vec{k}, \omega)$ integrado, en $\vec{k} = X$ (las temperaturas son indicadas en la figura). Recuadro: dependencia con temperatura de la energía del máximo del lomo. Resolución en energías experimental usado de 25 meV, $U = 1.5$ eV, $V = 0.75$, $n = 0.30$. Otros parámetros como en la Fig.6.2, excepto por: $\nu = 9$.

Concretamente, en la Figura 6.10, comparamos la dependencia con la temperatura del peso espectral del lomo integrado $HW(T) - HW(230\text{K})$ para ambos compuestos, y en el recuadro dentro de la misma figura comparamos la dependencia con la temperatura del extremo de $A(\vec{k}, \omega)$. Aunque una disminución monótona de ambas magnitudes con la temperatura es observable, existen diferencias entre nuestras predicciones para $\text{LaO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$, y los resultados de ARPES para $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ [228]. Pero estas son de esperarse, ya que nuestro tratamiento incorpora correlaciones electrónicas al modelo con dos orbitales efectivos con parámetros de enlace fuerte que fueron determinados específicamente para los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ [108]. No hay parámetros TB similares que hayan sido determinados específicamente para los compuestos $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ aún, y diferencias entre las estructuras de bandas de estos dos materiales relacionados son esperadas, de acuerdo a cálculos DFT[229]: mientras que para los compuestos $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ los dos mínimos de la banda de conducción más cercanos al nivel de Fermi (el mínimo de la banda d en X y el mínimo de la banda c en \vec{k}_0) poseen energías muy similares, este no es el caso para los compuestos $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ donde para $x = 0$ una diferencia de energías de 0.8 eV se determinó entre los dos mínimos más relevantes de la banda de conducción a través de DFT[229].

6.4 Resultados principales

Hemos estudiado las propiedades espectrales del estado normal de los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, usando un modelo de Hubbard extendido basado en dos orbitales efectivos correlacionados y una aproximación analítica para desacoplar y resolver las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green electrónicas. Nuestros resultados demuestran que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ mejora la descripción de los datos experimentales disponibles para estos compuestos. Concretamente, incluyendo correlaciones electrónicas con nuestro tratamiento perturbativo de segundo orden en las correlaciones, pudimos:

1. describir el corrimiento del potencial químico de aproximadamente 0.3 eV, reportados en experimentos de fotoemisión de rayos X (SXPES) suaves a $T = 300$ K entre los compuestos con $x = 0$ y $x = 0.5$, mediante la inclusión de correlaciones electrónicas intra- e inter-orbitales moderadas: $U = 1.5$ eV, y $V = 0.75$ eV,
2. describir la dependencia con momento de la densidad espectral medida en ARPES alrededor del punto X ;
3. estudiar el cambio en la topología de la superficie de Fermi, la cual es independiente de la temperatura (por la posición del nivel de Fermi en la estructura de bandas): esta ocurre a $x = 0.44$ en la ausencia de correlaciones, mientras que correlaciones moderadas hacen que esta ocurra a valores de dopaje menores.

Además, nuestra aproximación analítica tiene la ventaja de permitir la descripción de resultados dependientes de temperatura y momento, lo cual nos permitió explorar la densidad espectral en otros puntos de la zona de Brillouin y en particular predecir su dependencia con momento alrededor del segundo mínimo relevante de las bandas de conducción de la estructura electrónica, ubicado en $\vec{k}_0 = (0.45\pi, 0.45\pi)$.

Además, hemos encontrado que las correlaciones electrónicas mejoran las propiedades de nesting de la superficie de Fermi. Con respecto a la dependencia con la temperatura de la densidad espectral, nuestro trabajo predice resultados que dependen del punto de la zona de Brillouin: en X encontramos que la posición de la parte incoherente de la densidad espectral cerca del nivel de Fermi no cambia, mientras que el incremento de la temperatura da lugar a una reducción importante de su peso espectral. Esto es diferente a lo observado en k_0 , donde encontramos que la temperatura induce un corrimiento de la posición del pico cercano al nivel de Fermi, mientras que se produce una redistribución de peso espectral que mantiene casi constante el peso espectral del lomo. Esto podría ser interesante probarlo a través de experimentos de ARPES dependientes de temperatura en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$.

120 Propiedades electrónicas del estado normal de superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$

Los resultados presentados en este capítulo constan en el Anexo V, y se obtuvieron en el marco de una colaboración con los Dres. J. J. Rodríguez-Nuñez (Univ. de Carabobo, Venezuela) y R. Citro (Università di Salerno, Italia).

Capítulo 7

Magnetotransporte en el estado normal de superconductores β -FeSe

7.1 Introducción

La fase pura β -FeSe difiere de los superconductores ferropnictidos, en que β -FeSe presenta una transición estructural desde la fase tetragonal de altas temperaturas a una fase ortorrómbica de bajas temperaturas a $T_s \sim 90$ K la cual, no es acompañada por ondas de densidad de espín, y muestra superconductividad a bajas temperaturas. En estos compuestos la distorsión ortorrómbica y la superconductividad no compiten. Experimentos de ARPES en β -FeSe muestran cambios significativos en su estructura electrónica cuando la transición estructural tiene lugar. Evidencias del comportamiento multi-orbital de este material fue encontrada en propiedades físicas tales como profundidad de penetración magnética, campo crítico superior H_{c2} , o el coeficiente de Hall. Recientemente, mediciones de magnetoresistencia reportadas por Amigó *et al.*, han evidenciado la necesidad de considerar efectos multiorbitales para la descripción del magnetotransporte en β -FeSe.

En este capítulo, presentaremos nuestro estudio del magnetotransporte en el estado normal de los superconductores β -FeSe. Hemos empleado el modelo microscópico mínimo presentado en el Capítulo 4, el cual incluye dos bandas efectivas para describir la estructura electrónica de bajas energías, así como también correlaciones intra- e inter- orbitales. La parte cinética del hamiltoniano está representada por el modelo con dos orbitales efectivos propuesto por Raghu *et al.*[160].

7.2 Cálculo de las propiedades de magnetotransporte de los compuestos FeSe

7.2.1 Modelo microscópico mínimo con dos orbitales para FeSe

Para describir analíticamente las propiedades de magnetotransporte en el estado normal de los superconductores FeSe, consideramos el modelo microscópico introducido en el Capítulo 4, el cual describe la física de baja energía esencial en los superconductores basados en hierro:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_{int} \quad (7.1)$$

La parte de la energía cinética del hamiltoniano en la Ec. 7.1 está dada por el modelo de dos orbitales efectivos no-correlacionados propuesto por Raghu *et al.*[160]:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\vec{k}, \sigma} \left[E_c(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + E_d(\vec{k}) d_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\sigma} \right] \quad (7.2)$$

donde $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ crea un electrón con momento cristalino \vec{k} y espín σ en la banda efectiva con energía $E_c(\vec{k})$, de igual manera para $d_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ y $E_d(\vec{k})$. Las bandas efectivas son::

$$E_d(\vec{k}) = \epsilon_+(\vec{k}) \pm \sqrt{\epsilon_-^2(\vec{k}) + \epsilon_{xy}^2(\vec{k})} - \mu \quad (7.3)$$

donde μ denota el potencial químico a la temperatura T , y:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(\vec{k}) &= \frac{\epsilon_x(\vec{k}) \pm \epsilon_y(\vec{k})}{2}; \quad \epsilon_{xy}(\vec{k}) = -4t_4 \sin(k_x) \sin(k_y) \\ \epsilon_x(\vec{k}) &= -2t_1 \cos(k_x) - 2t_2 \cos(k_y) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y) \\ \epsilon_y(\vec{k}) &= -2t_2 \cos(k_x) - 2t_1 \cos(k_y) - 4t_3 \cos(k_x) \cos(k_y) \end{aligned}$$

Los parámetros de enlace fuerte $t_i, i = 1 - 4$, denotan las amplitudes de salto entre sitios de la red bidimensional formada por los átomos de Fe, obtenidos en la Ref. [160]: $t_1 = -1$ eV, $t_2 = 1.3$ eV, $t_3 = t_4 = -0.85$ eV. En la Figura 7.1 se ilustran los parámetros de enlace fuerte del modelo mínimo de dos orbitales.[160]

Las correlaciones electrónicas están representadas por V_{int} en la Ec. 7.1. El efecto de las correlaciones electrónicas intra- e inter- orbitales fueron estudiadas previamente en los superconductores ferropnictidos.[12, 59, 166] Fue encontrado que la repulsión inter-orbital es menos relevante en comparación con las interacciones intra-orbitales. Por lo tanto, en nuestro modelo mínimo para los compuestos FeSe consideramos únicamente la repulsión Coulombiana intra-orbitales U :

$$V_{int} = \sum_i U (n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + N_{i\uparrow} N_{i\downarrow}) \quad (7.4)$$

donde: $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ y $N_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$, e i denota a los sitios de la red de Fe. Ya que las correlaciones en los compuestos FeSe son consideradas como intermedias,[12, 208, 231–234] y motivados principalmente por el hecho de que ha sido posible la descripción de resultados experimentales para el magnetotransporte en términos de un modelo fenomenológico con dos bandas de portadores no-correlacionados,[97] en este trabajo decidimos usar la aproximación Hartree-Fock (HF) para las correlaciones electrónicas. Un estudio reciente de los efectos de las correlaciones en FeSe[234], en el cual se encontró diferencias cualitativas no relevantes entre usar teoría de funcional densidad (DFT) y DFT+DMFT (DFT con teoría de campo medio dinámico), provee una justificación adicional para el nivel de aproximación que nosotros hemos usado aquí. Hemos determinado la estructura de bandas renormalizadas a nivel HF, y calculamos $\mu(T)$ para un llenado electrónico total n de forma autoconsistente (para mas detalles, ver Apéndice C).

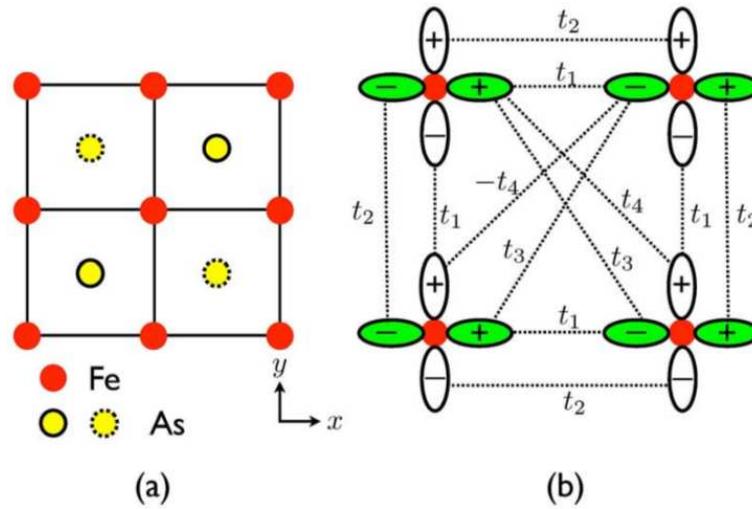


Figura 7.1: (a) Los iones de Fe forman una red cuadrada y la celda unidad cristalografica contiene dos iones de Fe y dos iones de As. Los iones de As están ubicados tanto arriba como debajo del plano formado por el arreglo cuadrado de los iones de Fe. (b) Representación esquemática de los parámetros de hopping del modelo de dos orbitales d_{xz}, d_{xy} sobre la red cuadrada de la Ref.[160]. Los orbitales d_{xz}, d_{xy} son proyectados sobre el plano formado por los iones de Fe. t_1 es un hopping entre orbitales σ más cercanos, y t_2 es un hopping entre orbitales π más cercanos. En el modelo se incluye además hoppings a segundos vecinos: t_4 entre orbitales diferentes y t_3 entre orbitales iguales. La figura fue tomada de la Ref.[160].

7.2.2 Cálculo del tensor de conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall

Para describir el magnetotransporte en los compuestos FeSe, evaluamos el tensor de conductividad eléctrica $\sigma_{\alpha\beta}$, definido como:

$$\langle j_\alpha(t) \rangle = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta(t) \quad (7.5)$$

donde $\langle j_\alpha(t) \rangle$ es la corriente promedio a temperatura T y tiempo t fluyendo en la dirección α , en respuesta de un campo eléctrico, $E_\beta(t)$, aplicado en la dirección β .

Suponiendo la presencia de un campo magnético $\vec{H} = H_z \hat{z}$ perpendicular al plano ab de FeSe, y una corriente eléctrica fluyendo en la dirección x (j_x) como resultado de un campo eléctrico a lo largo de \hat{x} mas un campo de Hall a lo largo de la dirección \hat{y} , el valor de expectación de la corriente j_x es:

$$\langle j_x \rangle = \sigma_{xx}(\omega) E_x(t) + \sigma_{xy}(\omega) E_y(t) \quad (7.6)$$

donde $\sigma_{xx}(\omega)$ y $\sigma_{xy}(\omega)$, son las componentes longitudinal y transversal del tensor conductividad eléctrica, respectivamente. Para comparar nuestros resultados analíticos con los experimentos, hemos determinado la resistividad dc en el plano ab (ρ_{xx}) y la resistividad de Hall (ρ_{xy}) como el límite estático (frecuencia cero, es decir $\omega \rightarrow 0$) de:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}(\omega)}{\sigma_{xx}^2(\omega) + \sigma_{xy}^2(\omega)}; \quad \rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}(\omega)}{\sigma_{xx}^2(\omega) + \sigma_{xy}^2(\omega)} \quad (7.7)$$

En la formulación de Kubo para el transporte,[235, 236] $\sigma_{\alpha\beta}$ están dadas por las susceptibilidades generalizadas apropiadas $\chi_{AB}(\omega)$, las cuales miden la respuesta lineal del observable A de un sistema ante un campo externo aplicado acoplándose con su observable B . Las susceptibilidades, a su vez, pueden ser calculadas usando las funciones de Green retardadas, $\ll A; B \gg(\omega)$. [158, 236] Aquí:

$$\sigma_{xx}(\omega) = \chi_{j_x, eX}(\omega) = \ll j_x; eX \gg(\omega) \quad (7.8)$$

$$\sigma_{xy}(\omega) = \chi_{j_x, eY}(\omega) = \ll j_x; eY \gg(\omega) \quad (7.9)$$

donde X y Y son las respectivas componentes del operador posición del sistema.

Las funciones de Green electrónicas incluyen la suma de las respectivas contribuciones de las bandas efectivas c y d , cada una de las cuales puede ser calculada a partir del siguiente conjunto de ecuaciones de movimiento exactas (EOM)[158]:

$$\begin{aligned} \omega \ll j_x, eX \gg^{c,d} &= \frac{1}{2\pi} \langle [j_x^{c,d}, eX] \rangle + \ll [j_x^{c,d}, \mathcal{H}]; eX \gg \\ \omega \ll j_x, eY \gg^{c,d} &= \frac{1}{2\pi} \langle [j_x^{c,d}, eY] \rangle + \ll [j_x^{c,d}, \mathcal{H}]; eY \gg \end{aligned} \quad (7.10)$$

donde el operador corriente[237] está definido como: $j_x^c = \frac{e}{m_c^*} \sum_{\vec{k}, \sigma} k_x c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma}$ y $j_x^d = \frac{e}{m_d^*} \sum_{\vec{k}, \sigma} k_x d_{\vec{k}, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}, \sigma}$, siendo m_i^* , $i = c, d$, las masas efectivas de los portadores en cada una de las bandas. Nuevas funciones de Green de orden superior aparecen acopladas en las Ecs. D.50. Con la finalidad de cerrar el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas, usamos la aproximación de Hartree para desacoplarlas, y determinamos $\ll j_x, eX \gg$ y $\ll j_x, eY \gg$ a primer orden de perturbaciones en las correlaciones electrónicas U (en el Apéndice D mostramos los detalles del desacoplamiento de las funciones de correlación a primer orden en las interacciones). Las expresiones finales obtenidas para las componentes de la conductividad eléctrica en el plano ab , en presencia de un campo magnético $\vec{H} = H_z \hat{z}$, son las siguientes:

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \sigma} \left\{ \frac{\langle c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} \rangle}{\hbar(\omega - \omega_c) - n_c E_c(\vec{k}) - 2Un_c^2} + \frac{\langle d_{\vec{k}, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}, \sigma} \rangle}{\hbar(\omega - \omega_d) - n_d E_d(\vec{k}) - 2Un_d^2} \right\} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(\omega) = \frac{ne}{H_z} + \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}, \sigma} \phi(\vec{k}) & \left\{ \frac{1}{\hbar\omega - \tilde{E}_c(\vec{k}) + \hbar(\omega + \omega_c)} - \frac{1}{-\hbar\omega - \tilde{E}_c(\vec{k}) + \hbar(\omega - \omega_c)} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\hbar\omega - \tilde{E}_d(\vec{k}) + \hbar(\omega + \omega_d)} - \frac{1}{-\hbar\omega - \tilde{E}_d(\vec{k}) + \hbar(\omega - \omega_d)} \right\} \end{aligned} \quad (7.12)$$

donde: Ω es el volumen de la celda unidad, $\tilde{E}_i(\vec{k}) = E_i(\vec{k}) + 2Un_i^2$ para $i = c, d$. Además: $\phi(\vec{k}) \equiv \left(\frac{\langle c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma} \rangle - \langle d_{\vec{k}, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}, \sigma} \rangle}{E_d(\vec{k}) - E_c(\vec{k})} \right)$, siendo $\omega_i \equiv \frac{eH_z}{c} \left(\frac{1}{m_i^*} \right)$ ($i = c, d$), es decir, la frecuencia de ciclotron de los electrones c y d . m_i^* , $i = c, d$ representa las componentes diagonales del tensor de masa efectiva, dado por:

$$\left(\frac{1}{m_i^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_i(\vec{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \quad (7.13)$$

La conductividad debido a múltiples mínimos o máximos de una banda es proporcional a la suma de las inversas de las masas efectivas individuales, multiplicada por la densidad de portadores en cada banda, así se toman en cuenta todas las contribuciones a la conductividad.[238] Para evaluar las conductividades, usamos el método de muestreo de la zona de Brillouin de Chadi-Cohen[241, 242] para redes rectangulares y cuadradas.

Obtuvimos la siguiente expresión para el coeficiente de Hall (R_H), usando la Ec.7.12:

$$\begin{aligned} R_H = \frac{1}{\sigma_{xy} H_z}; \quad \sigma_{xy} = \lim_{\substack{\omega \rightarrow 0 \\ \delta \rightarrow 0^+}} \Re[\sigma_{xy}(\omega + i\delta)] & \equiv \left(\frac{1}{\gamma_c + \gamma_d} \right) \\ \gamma_i \equiv \left\{ \left(\frac{en_i}{m_i^*} \right) \frac{(\omega + \omega_i)[(\omega - \omega_i)^2 + \delta^2] + (\omega - \omega_i)[(\omega + \omega_i)^2 + \delta^2]}{(\omega + \omega_i)^2(\omega - \omega_i)^2 + \delta^2(\omega + \omega_i)^2 - \delta^2(\omega - \omega_i)^2 + \delta^4} \right\} \end{aligned} \quad (7.14)$$

En la siguiente sección, compararemos nuestros resultados para coeficiente de Hall calculado con aquellos que se obtienen a partir de la expresión clásica para dos tipos de portadores no correlacionados. (con carga e):[239]

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(\mu_c^2 n_c + \mu_d^2 n_d) + (\mu_c \mu_d H_z)^2 (n_c + n_d)}{(\mu_c n_c + \mu_d n_d)^2 + (\mu_c \mu_d H_z)^2 (n_c + n_d)^2} \quad (7.15)$$

donde μ_i , $i = c, d$, denota la movilidad de los portadores en cada una de las bandas. Uno tiene que: $\mu_i = e\tau_i/m_i^* = \sigma_i/(en_i)$, [240] siendo τ_i^{-1} y σ_i las tasas de scattering y las conductividades dc para los electrones en cada banda, respectivamente.

7.3 Resultados y discusión

En esta sección presentamos los resultados obtenidos para el magnetotransporte en el estado normal de los compuestos FeSe, y los compararemos con datos experimentales obtenidos en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche por Gladys Nieva y Lourdes Amigó en monocristales. Usando el valor óptimo para la correlación $U = 3$ eV, el cual previamente hemos encontrado para describir otras propiedades electrónicas en estos compuestos, [12] analizamos la dependencia con la temperatura, dopaje y campo magnético $H_z = H$, y comparamos nuestros resultados con nuevos datos experimentales y con aquellos de la Ref. [97], así como también con los resultados obtenidos suponiendo electrones sin correlaciones. Notar que el valor $U = 3$ eV representa menos de un tercio, ~ 0.29 , del ancho de banda total del modelo con dos orbitales efectivos no-correlacionados, [160] caracterizando así a los compuestos FeSe como sistemas con correlaciones electrónicas intermedias, como se discutió en la sección previa.

Primero, en la Figura 7.2 estudiamos la dependencia con la temperatura de la resistividad dc en el plano ab , presentada por $\rho_{xx}(T)$, para monocristales $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ y $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ en ausencia de campo magnético, medido, con una técnica dc de cuatro puntos estándar. La figura principal compara los datos experimentales normalizados en la temperatura de 150 K, con dos cálculos obtenidos usando nuestro tratamiento analítico: una para un cristal tetragonal con parámetros de red constantes (la resistividad normalizada que graficamos muestra una dependencia con dopaje casi despreciable hasta 150 K), mientras que la otra, mas realista, toma en cuenta la dependencia con la temperatura de los parámetros de red $a(T), b(T)$ de FeSe [243] y, en particular, la transición de fase estructural, [97, 244] la cual ocurre en $T_s \sim 90$ K para la muestra $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$, y a 87 K para la muestra $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$. Tal como puede esperarse, se obtiene un claro mejoramiento de la descripción de la resistividad ab a $H = 0$ usando la dependencia experimental con la temperatura de los parámetros de red de FeSe. [243] El mejor acuerdo con los datos experimentales lo obtuvimos considerando un llenado electrónico total $n = 2.3$ para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ (figura principal), y para $n = 2.25$ para $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}$ (en el recuadro), del modelo de dos orbitales correlacionados, correspondientes respectivamente a un contenido de Fe de $x = 0.96$, y $x = 0.94$. En acuerdo con el experimento, la resistividad en el plano ab calculada presenta un comportamiento tipo metálico en el estado normal con un cambio en la pendiente alrededor de

la temperatura de transición de fase estructural. Por lo tanto, en lo que sigue continuaremos usando la dependencia con temperatura de los parámetros de red.

En las próximas tres figuras presentaremos resultados de magnetotransporte obtenidos en presencia de un campo magnético aplicado paralelo al eje c de las muestras de Fe_xSe : es decir, perpendicular al plano formado por los átomos de Fe.

En la Figura 7.3, la figura principal exhibe la resistividad en el plano ab en el estado normal $\rho_{xx}(T)$, calculada y medida experimentalmente para campos magnéticos de 8T y 16 T, manteniendo fijo el llenado total de las bandas en $n = 2.3$ para describir el monocristal de

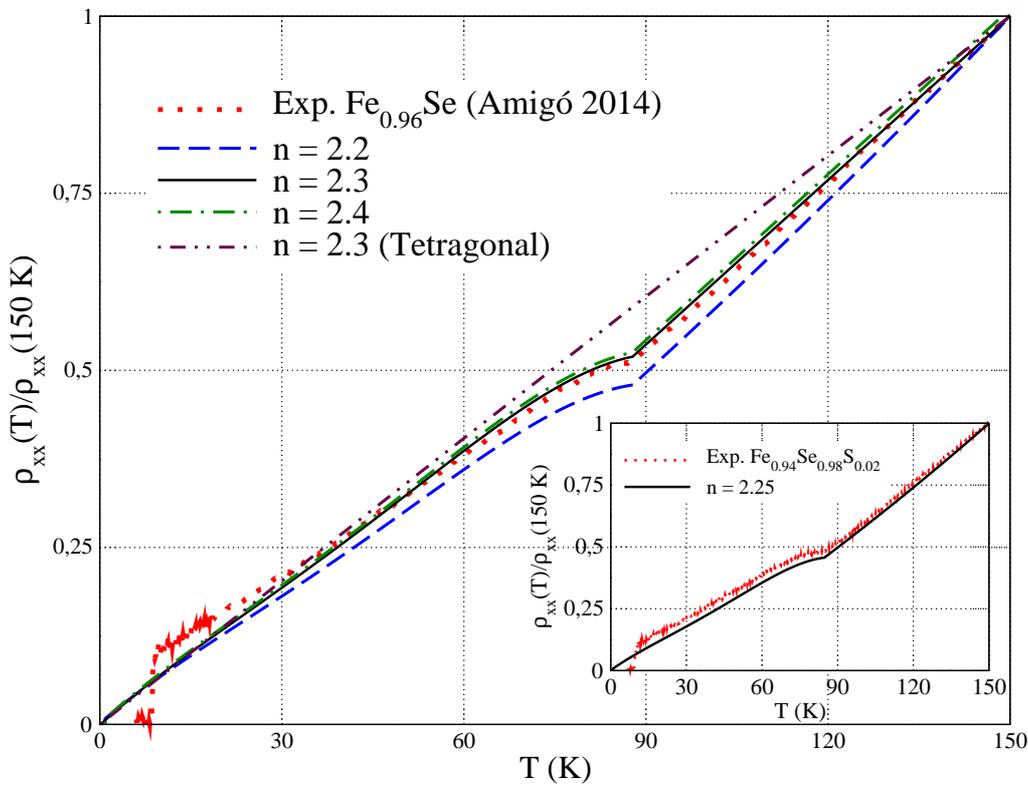


Figura 7.2: $H = 0$: resistividad en el plano ab en función de la temperatura. $\rho_{xx}(T)/\rho_{xx}(150\text{K})$, calculada para diferentes valores de dopajes (indicados en la figura): usando la dependencia con temperatura de los parámetros de red, $a(T)$ y $b(T)$, reportados para FeSe.[243] Además incluimos el resultado obtenido suponiendo una estructura cristalina tetragonal, con parámetro de red constante: $a = b = 3.77 \text{ \AA}$ (línea con doble puntos y trazos). Curva experimental (línea punteada): monocristal de $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$, reproducida de la Ref.[97]. Recuadro: $\rho_{xx}(T)/\rho_{xx}(150\text{K})$ (línea punteada) experimental, medida para un monocristal de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$, y la curva calculada (línea sólida) para $n = 2.25$. Parámetros del modelo usados: $U = 3$, $t_1 = -1.0$, $t_2 = 1.3$, $t_3 = t_4 = -0.85$. Todas las energías están expresadas en eV. Orden de Chadi-Cohen[241, 242] para las sumatorias sobre la zona de Brillouin: $\nu = 9$.

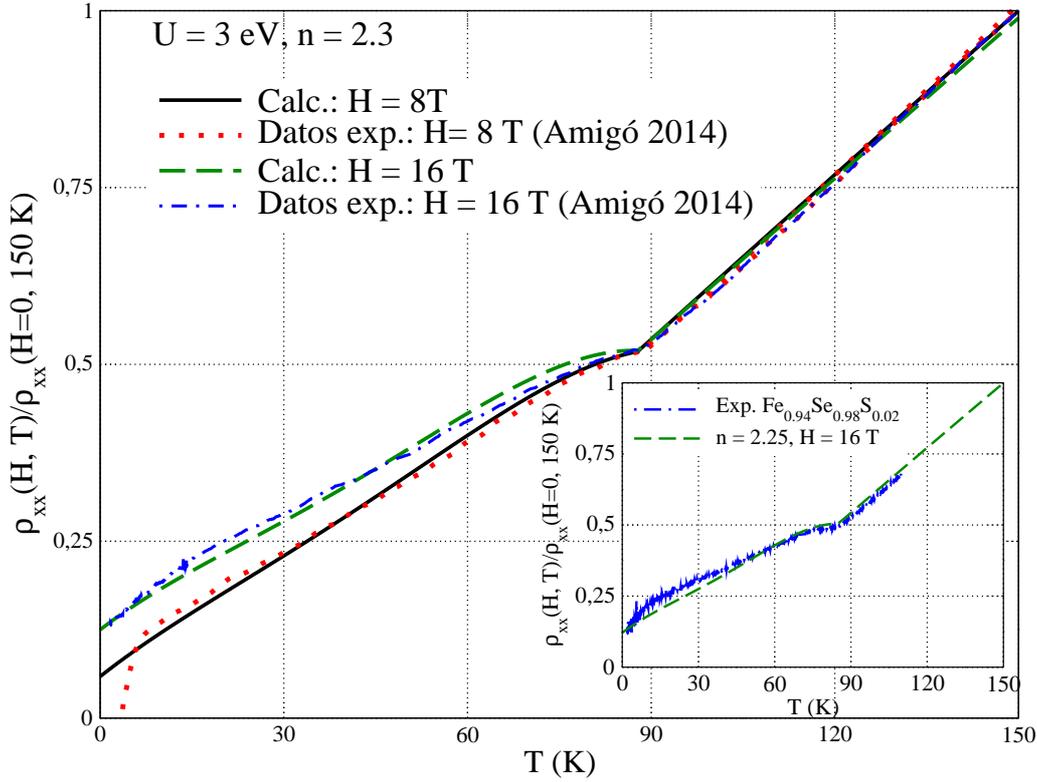


Figura 7.3: Efecto de un campo magnético paralelo al eje c : dependencia con la temperatura de la resistividad en el plano ab (normalizada al valor $\rho(150\text{K}, H = 0)$) para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ ($n = 2.3$) en la figura principal. Resultados experimentales[97] y teóricos para $H = 8 \text{ T}$, 16 T , tal como se indica en la figura. Otros parámetros igual que en la Figura 7.2. Recuadro: resistividad en el plano ab calculada y experimental[97] (normalizada al valor de $\rho(150\text{K}, H = 0)$) de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ para $H = 16 \text{ T}$.

$\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$. En el recuadro mostramos $\rho_{xx}(T)$ a 16 T para la muestra $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$, junto con la correspondiente curva calculada usando $n = 2.25$. Notar que por arriba de la temperatura crítica superconductora, $T_c = 8.87 \text{ K}$, para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ [97], y arriba de $T_c = 10.06 \text{ K}$ para $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$, obtenemos un buen acuerdo con el experimento. Se observa un cambio de pendiente en la resistividad en la temperatura de la transición de fase estructural, y, en particular, nuestros resultados describen la magnetoresistencia observada por debajo de T_s [97] la cual se hace despreciable para temperaturas mayores a T_s .

En la Figura 7.4 presentamos resultados de magnetoresistencia calculados y medidos experimentalmente para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ en función del campo magnético paralelo al eje c , para tres temperaturas diferentes. Notar el acuerdo obtenido para $T = 14 \text{ K}$, 16 K , y 50 K entre la magnetoresistencia experimental y los valores calculados suponiendo $U = 3 \text{ eV}$ y $n = 2.3$. En particular, nuestros resultados describen un comportamiento cuadrático $\sim H^2$ de la magne-

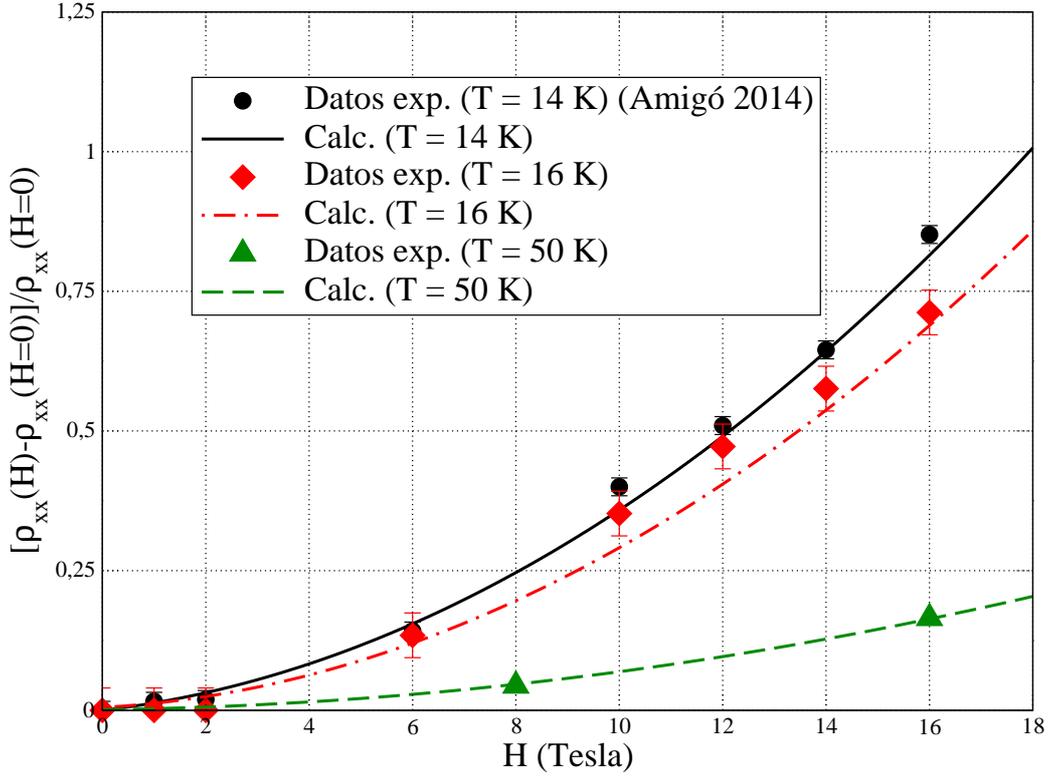


Figura 7.4: Magnetoresistencia con función del campo H paralelo al eje c : resultados teóricos (líneas) y experimentales (símbolos) para temperaturas $T = 14, 16,$ y 50 K, tal como se indican en la figura. Los datos experimentales correspondiente a $T = 14$ K fueron tomados de la Ref.[97]. Parámetros del modelo: $U = 3$ eV, $n = 2.3$ y otros parámetros iguales que en la Figura 7.2.

toresistencia, similar al resultado del modelo fenomenológico de dos bandas no-interactuantes usado en Ref.[97]. En nuestro trabajo, además encontramos que la concavidad y por lo tanto la magnitud de la magnetoresistencia medida experimentalmente (y descrita teóricamente) se reduce de forma monótona con el aumento de la temperatura hacia $T_s \sim 90$ K, lo cual es consistente con los resultados mostrados en la Figura 7.3, y está de acuerdo con mediciones recientes incluidas en un estudio de FeSe con campos magnéticos ultra-altos.[99]

Para $T = 40$ K, encontramos los siguientes valores para las masas efectivas: $m_c^* = 2.63m_e$ y $m_d^* = 3.46m_e$, los cuales están en acuerdo con cálculos DFT+DMFT reportados por Aichhorn *et al.*,[231] donde se predijo una renormalización de la masa del electrón dependiente del orbital, en el rango 2 - 5, como confirmaron resultados de ARPES a $T = 40$ K[208].

En la Figura 7.5, presentamos nuestros resultados teóricos y experimentales para el coeficiente de Hall R_H en un monocristal de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ en función de la temperatura, para $H = 16$ T paralelo al eje c . Las contribuciones de Hall fueron medidas experimentalmente

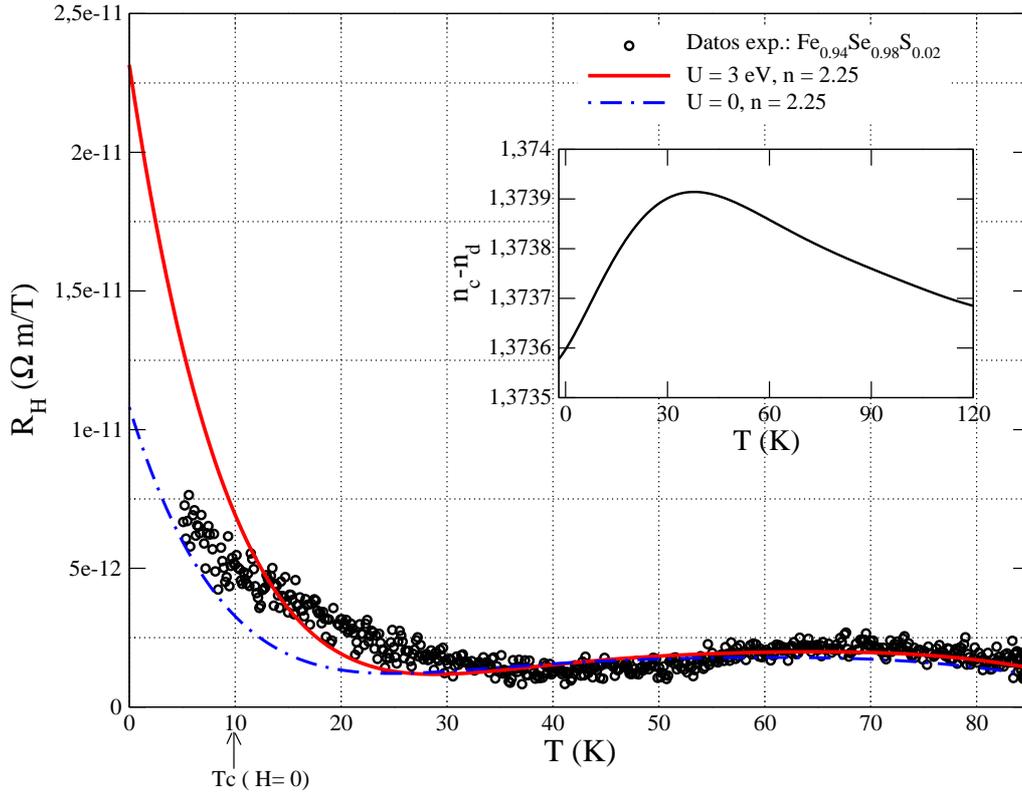


Figura 7.5: Dependencia con la temperatura del coeficiente Hall a $H = 16$ T. Comparación entre: nuestros resultados experimentales para $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ (puntos), y dos cálculos teóricos: el presente tratamiento analítico (línea sólida) para el modelo de dos orbitales correlacionados ($U = 3\text{eV}, n = 2.25$, otros parámetros igual que la Figura 7.2), y el modelo fenomenológico con dos portadores no-correlacionados: Ec.7.15 (línea puntos-trazos). Una flecha indica la temperatura crítica de la muestra a $H = 0$. El recuadro muestra el efecto de la temperatura sobre la diferencia ($n_c - n_d$) entre los llenados parciales de las bandas efectivas en nuestro modelo con dos orbitales correlacionados.

por la Dra. G. Nieva y la Mgter. Lourdes Amigó, usando una técnica *dc* estándar usando cuatro contactos a lo largo de dos líneas perpendiculares, separando las pequeñas contribuciones de la resistividad midiendo en campos magnéticos positivos y negativos a lo largo del eje *c*. Además, en la Figura 7.5 incluimos los resultados teóricos que obtuvimos con nuestro tratamiento analítico, del modelo de dos orbitales correlacionados, con parámetros $U = 3\text{eV}$ y llenado $n = 2.25$. Notar la buena descripción lograda de los datos experimentales. Encontramos que, en nuestro tratamiento teórico, el coeficiente de Hall R_H además de su dependencia con el campo magnético, es muy sensible al llenado electrónico total n , presentando cambios cualitativos considerables dependiendo del contenido de Fe. Estos cambios están relacionados con la posición del nivel de Fermi con respecto a la estructura de bandas del modelo efectivo[12, 160]

(que puede verse en la Fig.7.6(a)). La curva teórica para R_H en la Figura 7.5 corresponde a una situación en la cual el nivel de Fermi cruza las dos bandas correlacionadas c y d , con un llenado diferente de cada una de las bandas. En particular, el recuadro muestra la dependencia con la temperatura de la diferencia ($n_c - n_d$) entre los llenados parciales de estas bandas para un llenado total $n = 2.25$. Notar que esta diferencia es máxima en la misma temperatura, $\sim 38K$, en la cual comienza la dependencia con la temperatura de los parámetros de red. Este máximo coincide con el punto de inflexión en $R_H(T)$, lo cual hemos verificado que además ocurre a $H = 16T$ si los dos portadores no-correlacionados contribuyen a $R_H(T)$ de acuerdo con la Ec.7.15. Este último caso se muestran también en la Figura 7.5, usando las movilidades de los portadores y las densidades que se obtienen de nuestro tratamiento para: $U = 0$ y $n = 2.25$. La Figura 7.5 evidencia que la mejor descripción de los datos experimentales se obtiene incluyendo correlaciones electrónicas en el modelo de dos orbitales efectivos.

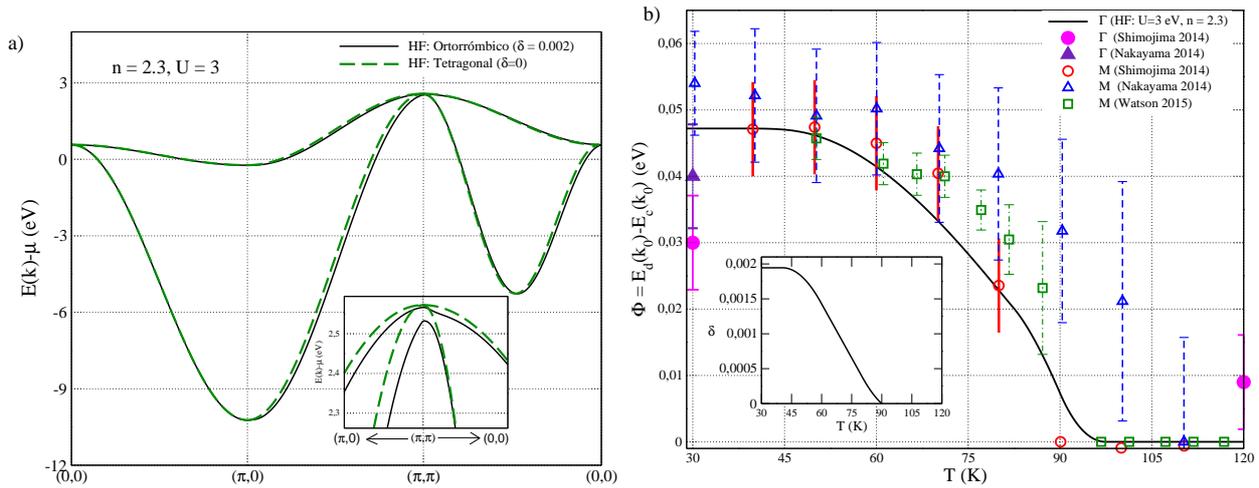


Figura 7.6: $H = 0$, efecto de la deformación de la red δ sobre la estructura electrónica. (a) Estructura de bandas para el modelo con dos orbitales correlacionados en la aproximación Hartree-Fock mostrada en la zona de Brillouin grande (unfolded), [160] es decir, un átomo de Fe por celda unidad, a $\delta = 0$ (línea discontinua) y $\delta = 0.002$ (línea sólida). $T = 10K$, $n_c = 1.87$ y $n_d = 0.43$. Recuadro: amplificación cerca del punto $\vec{k}_0 = (\pi, \pi)$, el cual corresponde al centro de la zona de Brillouin Γ en la zona de Brillouin pequeña (folded) BZ, es decir con dos átomos de Fe por celda unidad. (b) Dependencia con la temperatura de la separación de las bandas en dos puntos de la zona de Brillouin: denotados como Γ y M en la zona de Brillouin pequeña. Concretamente: dependencia con la temperatura de la separación de las bandas calculada en Γ , y para comparación incluimos los datos de ARPES correspondientes a Γ y M . Recuadro: dependencia con la temperatura del parámetro de deformación obtenido usando los parámetros de red reportados en la Ref. [243].

A continuación, discutimos el efecto de la deformación de la red relacionada con la transición de fase estructural sobre la estructura electrónica de los superconductores FeSe, en la ausencia del campo magnético. Ha sido sugerido que el surgimiento de la magnetoresistencia en los superconductores FeSe por debajo de T_s podría estar relacionada con cambios en la estructura electrónica vinculados a las deformaciones.[95, 97] En la Figura 7.6(a) mostramos que sobre la estructura de bandas renormalizadas a nivel HF de nuestro modelo con dos orbitales efectivos correlacionados para los compuestos FeSe, el principal efecto de la deformación se encuentra en la región de la zona de Brillouin alrededor del punto $\vec{k}_0 = (\pi, \pi)$ de la zona de Brillouin grande, es decir, con un átomo de Fe por celda unidad.[160], como se muestra en la Figura 7.6(a). Incluimos los resultados para dos valores del parámetro de ortorrómbicidad, definido como $\delta = (a - b)/(a + b)$ [95], a saber, $\delta = 0$ y $\delta = 0.002$. Nuestros resultados indican que los dos orbitales xz y yz energéticamente no-equivalentes[160] se hacen degenerados en y por encima de la transición estructural, en acuerdo con experimentos de ARPES recientes.[95] La ruptura de simetría, la cual se manifiesta en la separación de las bandas que aparece en \vec{k}_0 , es un resultado de la deformación de la red de tetragonal a ortorrómbica.

Ahora, en la Figura 7.6(b) mostramos la dependencia con la temperatura que hemos calculado para la separación de las bandas en \vec{k}_0 , representado por: $\Phi(T) = E_d(\vec{k}_0) - E_c(\vec{k}_0)$. Notar que el punto de la zona de Brillouin grande \vec{k}_0 , corresponde al centro de la zona de Brillouin pequeña con dos átomos de Fe por celda unidad, es decir Γ . Por comparación, en la Figura 7.6(b) además incluimos los resultados de ARPES para $\Phi(T)$ en Γ y M (usando la notación de la zona de Brillouin pequeña, como en los experimentos de ARPES[95, 96, 98]). En la Ref.[95] se menciona que la separación de las bandas en M es aproximadamente comparable con los medidos en el punto Γ , posiblemente debido a las barras de error relativamente grandes para estos datos. El recuadro de la Figura 7.6(b) muestra la dependencia con la temperatura de δ , la cual resulta de los parámetros de red de FeSe dependientes de la temperatura de la Ref.[243].

7.4 Resultados principales

Hemos estudiado el magnetotransporte en el estado normal de los compuestos Fe_xSe , comparando datos experimentales obtenidos en monocristales con nuestra descripción teórica de los mismos. Usando un modelo microscópico simplificado para describir los compuestos, basado en dos orbitales efectivos correlacionados, hemos determinado el tensor conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall en el régimen de respuesta lineal, empleando la formulación de Kubo. Desacoplando las ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación corriente-corriente en primer orden de perturbaciones (nivel Hartree-Fock) en las correlaciones, con los parámetros del modelo dentro del rango relevante para calcogenuros de hierro, FeSe, pudimos describir:

1. el efecto de la transición de fase estructural de tetragonal a ortorrómbica observada experimentalmente en la resistividad eléctrica de los planos ab ;
2. la magnetoresistencia positiva en la fase ortorrómbica en presencia de un campo magnético perpendicular al plano ab , que se hace despreciable por encima de la temperatura de la transición de fase estructural;
3. la dependencia con temperatura del coeficiente de Hall R_H , en presencia de un campo magnético perpendicular a los planos (ab) en la que se observó que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas mejora la descripción de los resultados experimentales;
4. los efectos de la deformación de la red relacionada a la transición de fase estructural sobre las propiedades electrónicas de los superconductores FeSe: encontramos cambios en la estructura electrónica por debajo de la transición de fase estructural, comparables con aquellos reportados en experimentos de ARPES.

Nuestro trabajo presenta evidencia teórica y experimental que confirma el rol clave de la transición de fase estructural sobre las propiedades de magnetotransporte fuertemente anisotrópicas observadas en el estado normal de los superconductores β -FeSe. También confirmamos que modelos multibandas con correlaciones moderadas pueden ayudar a obtener una mejor descripción de los resultados experimentales.

Los resultados presentados en este capítulo corresponden al artículo aceptado para su publicación incluido como Anexo VI, y corresponden a un trabajo de colaboración teórico-experimental realizado con la Dra. Gladys Nieva y la Mgter. Lourdes Amigó en el Centro Atómico Bariloche.

Capítulo 8

Conclusiones generales

En este trabajo de tesis hemos estudiado propiedades electrónicas de nuevos materiales, empleando modelos microscópicos apropiados para su descripción y métodos analíticos que en algunos casos requirieron el desarrollo de nuevas técnicas para tratar los problemas específicos a estudiar. Investigamos nuevos materiales de gran interés o bien por sus aplicaciones tecnológicas, como las aleaciones semiconductoras $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ y $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$: con importantes aplicaciones en optoelectrónica, nanoelectrónica y en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia, o bien porque lograr la descripción de los materiales estudiados podría a resolver importantes problemas abiertos en la teoría de sólidos. Ambos aspectos se combinan en el caso de los materiales superconductores no convencionales basados en hierro descubiertos en 2008, como ferropnictidos y calcogenuros de Fe, y en los superconductores basados en BiS_2 hallados en 2012.

A continuación señalaremos las principales conclusiones extraídas sobre los temas investigados en esta tesis, además de mencionar posibilidades futuras de aplicación de nuestros resultados y extensiones del trabajo realizado.

Defectos no sustitucionales de Sn en $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Profundizamos el estudio de defectos β -Sn no-sustitucionales y sus efectos en la estructura electrónica y otras propiedades de las aleaciones binarias $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. No existiendo métodos analíticos standard ni ab-initio disponibles para incluir defectos no-sustitucionales complejos como éstos en cálculos de estructura electrónica, desarrollamos una técnica apropiada para tratar nuestro problema multiorbital. Básicamente, a la aleación real con defectos sustitucionales y no-sustitucionales de Sn (cuya proporción relativa estimamos usando un modelo estadístico [31, 32]), la representamos en términos de una aleación efectiva de dos componentes. La primera, incluyendo Ge-puro y los defectos sustitucionales α -Sn, fue descrita con la aproximación de cristal virtual (VCA). La segunda componente de la aleación corresponde a los defectos no-sustitucionales β -Sn, que rep-

resentamos pasando a un problema sustitucional equivalente. Concretamente, para el defecto complejo no-sustitucional β -Sn que consta de un átomo de Sn intersticial ubicado en el centro de una divacancia de Ge, determinamos un sistema sustitucional equivalente (con idénticas funciones de Green locales) compuesto de dos átomos virtuales ubicados en sitios vecinos de la red de Ge.[128, 245] A continuación, calculamos la estructura electrónica de dicha aleación binaria efectiva sustitucional realizando una extensión de la aproximación tight-binding+VCA desarrollada por Jenkins y Dow [10] para $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ sustitucional, permitiéndonos evaluar el efecto de la presencia de β -Sn no-sustitucional. Encontramos que la presencia de defectos β -Sn afecta las dos transiciones del gap fundamental de esta aleación binaria. Por un lado, modifica el valor de la concentración crítica de Sn total que determina la transición de gap fundamental de indirecto a directo, aumentándola respecto del valor correspondiente a la aleación sustitucional, mientras que disminuye la concentración a la cual ocurre la transición de metalización en que se cierra el gap directo. Concretamente, nuestro trabajo ha mostrado que el efecto neto de los defectos β -Sn es el de reducir el rango efectivo de concentraciones de Sn correspondiente a la fase con gap directo de las aleaciones $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, de interés tecnológico para las aplicaciones en optoelectrónica.

Es interesante destacar que excede al problema concreto resuelto y tiene un amplio potencial de aplicaciones nuestra propuesta de realizar el cálculo de estructura electrónica de una aleación real con defectos no-sustitucionales complejos, mediante la determinación de un sistema equivalente sustitucional para dichos defectos y el consiguiente reemplazo del problema original por el de una aleación efectiva sustitucional, para la cual existe una amplia gama de métodos de cálculo de estructura electrónica disponibles.

Estructura electrónica de aleaciones ternarias $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$. Además de sus aplicaciones en nano- y optoelectrónica, estas aleaciones fueron propuestas para integrar la nueva generación de celdas solares de alto rendimiento para satélites, en multijunturas con Ge, Si, GaAs y otros semiconductores III-V. Nuestro cálculo de estructura electrónica fue el primero realizado para estas aleaciones ternarias,[11] y nos permitió confirmar que efectivamente poseen gaps complementarios a los materiales previamente usados, lográndose gaps alrededor de 1 eV, como se requiere para la cuarta capa que se sumaría a las celdas solares de tres junturas de máxima eficiencia actualmente usadas en satélites. El trabajo que realizamos implicó una extensión del cálculo tight-binding+VCA para la aleación binaria sustitucional [10] a una aleación ternaria sustitucional. Cabe mencionar que por las concentraciones de Sn relativamente bajas en las aplicaciones previstas, sería despreciable el número de defectos no-sustitucionales β -Sn en la aleación ternaria. Las aleaciones $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ posibilitan al ajuste fino del gap con concentración y pueden fabricarse con la alta calidad necesaria para aplicaciones tecnológicas, posibilitando el acoplamiento libre de tensiones entre las redes cristalinas. Para

el caso particular en el cual el parámetro de red de $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$, coincide con el de Ge, predijimos que la aleación ternaria posee un gap fundamental indirecto, con una dependencia composicional que refleja la presencia de dos mínimos que compiten en la banda de conducción.

Propiedades electrónicas del estado normal de superconductores ferropníctidos. Con un modelo microscópico basado en dos orbitales efectivos con correlaciones electrónicas moderadas, determinamos las funciones de Green electrónicas a temperatura finita, la densidad espectral y densidad de estados total, correspondientes al estado normal paramagnético de los superconductores basados en hierro.[12] Resolviendo el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas en segundo orden para las funciones de Green, con una aproximación perturbativa para las correlaciones intra- e interorbitales, obtuvimos una autoenergía dependiente de temperatura, de momento cristalino, y del dopaje. La renormalización resultante nos permitió una buena descripción cualitativa de la densidad espectral reportada en experimentos de fotoemisión resuelta angularmente(ARPES), realizados a lo largo de caminos de simetría de la zona de Brillouin y en función del dopaje. Por otra parte, queremos resaltar las interesantes predicciones obtenidas para la dependencia con temperatura. Nuestro trabajo no sólo predice una dependencia con temperatura no-trivial de la densidad de estados total, debido a las correlaciones electrónicas. Además, pudimos localizar el origen de este comportamiento, hallando regiones específicas de la zona de Brillouin no exploradas aún experimentalmente en donde vimos que se amplifican los efectos de la temperatura sobre la renormalización, al analizar detalladamente la variación de la auto-energía obtenida en nuestra aproximación. Esta predicción podría ser verificada con experimentos de ARPES dependientes de temperatura en los puntos específicos de la zona de Brillouin que hemos identificado de forma explícita.[12]

Nuestros resultados exhiben algunas características de no-líquido de Fermi en puntos específicos de la zona de Brillouin a temperaturas altas, apareciendo la función densidad espectral principalmente dominada por la contribución incoherente, con una fuerte reducción del pico de cuasipartícula. Obtuvimos también picos cercanos al nivel de Fermi en la parte imaginaria de la autoenergía de uno de los dos orbitales,[12] similares a los recientemente hallados y relacionados con la proximidad a una transición de Mott orbitalmente selectiva en un estudio ab-initio combinado con campo medio dinámico, y experimentos de transporte, realizado en ferropníctidos 122.[216]

Es interesante mencionar que el modelo microscópico de dos orbitales efectivos correlacionados para ferropníctidos también permite describir transiciones de Lifshitz, entre una serie de topologías para la superficie de Fermi cualitativamente similares a las reportadas experimentalmente en función de dopaje con electrones y huecos.[212, 213]

Habría varias extensiones posibles de nuestro trabajo para estudiar otras propiedades electrónicas, habiendo nosotros determinado las funciones de Green características de la fase normal

de estos compuestos empleando un modelo y una técnica analítica que mostramos posibilitan una buena descripción de sus propiedades espectrales, gracias a la dependencia con momento cristalino y temperatura obtenida para la autoenergía en nuestro nivel de aproximación, a diferencia de otras técnicas donde se obtiene una autoenergía puramente local.

Asimismo, nuestro trabajo podría ser un buen punto de partida para lograr una descripción cuantitativa de propiedades detalladas de algún compuesto ferropnictido específico, si se lo extiende a un modelo correlacionado con cinco bandas efectivas para los orbitales hierro y se incluyen detalles específicos del compuesto a estudiar.

Relevancia de la correlaciones electrónicas para la descripción de las propiedades electrónicas de $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$. Estudiamos las propiedades espectrales del estado normal paramagnético de los superconductores $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$, usando un modelo basado en dos orbitales efectivos correlacionados y una aproximación analítica para desacoplar y resolver las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green electrónicas. Nuestros resultados demuestran que la inclusión de correlaciones electrónicas moderadas en $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ mejora la descripción de los relativamente pocos datos experimentales disponibles para las propiedades espectrales de estos compuestos.[13] Asimismo obtuvimos predicciones para la estructura electrónica y el corrimiento de potencial químico en función de dopaje, la dependencia de la densidad espectral en función de momento cristalino cerca del segundo mínimo relevante en las bandas de conducción, y la dependencia con temperatura de la densidad espectral,[13] todas las cuales esperamos puedan ser verificadas próximamente con experimentos de ARPES.

Contar con las funciones de Green calculadas para el estado normal de estos compuestos, posibilita estudiar otras propiedades electrónicas de los mismos, más allá de las espectrales analizadas en este primer trabajo incluido en la tesis.

Efecto de la transición de fase estructural sobre el magnetotransporte en calco-genuros de hierro $\beta\text{-FeSe}$. En un trabajo de colaboración teórico-experimental estudiamos las propiedades de magnetotransporte en el estado normal de los compuestos Fe_xSe , describiendo teóricamente datos experimentales obtenidos en monocristales.[14] Usando un modelo microscópico con dos bandas efectivas correlacionadas para describir estos compuestos, similar al empleado para describir ferropnictidos, empleamos el formalismo de Kubo para respuesta lineal para calcular las componentes longitudinal y transversal del tensor de conductividad eléctrica y el coeficiente de Hall en presencia de un campo magnético perpendicular a los planos de Fe presentes en estos compuestos. Desacoplando las ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación corriente-corriente requeridas, a primer orden de perturbaciones en las correlaciones, y usando los parámetros de red dependientes de temperatura para estos materiales, obtuvimos una buena descripción cuantitativa de la resistividad, y la magnetoresistencia

en la fase ortorrómbica, medidas para los planos de Fe, además del coeficiente de Hall en presencia de campo magnético. Analizamos también el efecto de las deformaciones asociadas a la transición estructural sobre la estructura electrónica, hallando resultados comparables con reportes de ARPES.[14] Presentamos evidencia teórica y experimental que confirma el rol clave de la transición de fase estructural sobre las propiedades de magnetotransporte fuertemente anisotrópicas observadas en el estado normal de los superconductores β -FeSe, y que modelos multibandas con correlaciones intraorbitales moderadas mejoran la descripción de los resultados experimentales.[14]

Apéndice A

Aproximación de enlace fuerte para semiconductores del grupo IV.

Para ilustrar el enfoque tight binding, para el cálculo de estructura de bandas, nos restringimos sólo al caso de semiconductores enlazados tetragonalmente (con estructura tipo diamante). Los electrones de valencia en los átomos de estos semiconductores están en orbitales s y p. La interacción de dos orbitales atómicos produce dos nuevos orbitales. Uno de los orbitales resultantes es simétrico respecto al intercambio de dos átomos y es conocido como el orbital bonding, mientras el otro orbital, el cual es antisimétrico, es conocido como antibonding. En el caso de los orbitales p hay dos formas para que éstos se solapen. Cuando ellos se solapan a lo largo de la dirección de los orbitales, se dice que son enlaces σ . Cuando ellos se solapan en una dirección perpendicular a los orbitales p ellos se denominan son enlaces π . La integral resonante (o “hopping”) de dos orbitales atómicos cambia su energía. Típicamente la energía del orbital antibonding aumenta su energía por una cantidad determinada por la integral resonante. La energía del orbital bonding es disminuida en esa misma cantidad. Los elementos de matriz del hamiltoniano entre los orbitales atómicos son usualmente llamados parámetros de solapamiento o de *hopping*. Tomando en cuenta, algunas reglas de selección se concluye hay cuatro parámetros de solapamiento linealmente independientes diferentes de cero entre los electrones s y p:

$$\langle s|\mathcal{H}|s\rangle = V_{ss\sigma}; \quad \langle s|\mathcal{H}|p_z\rangle = V_{sp\sigma}; \quad \langle p_z|\mathcal{H}|p_z\rangle = V_{pp\sigma}; \quad y \quad \langle p_x|\mathcal{H}|p_x\rangle = V_{pp\pi} \quad (A.1)$$

Estructura de bandas de elementos del grupo IV por el método tight-binding

Luego de haber hecho una breve introducción a la interacción entre orbitales atómicos, hacemos ahora una descripción del cálculo cuantitativo de la estructura de bandas usando el método de combinación lineal de orbitales atómicos (por sus siglas en inglés LCAO), el método será descrito en la forma presentada por Chadi-Cohen [149].

La posición de un átomo en la celda primitiva denotada por j será representada por:

$$\vec{r}_{jl} = \vec{R}_j + \vec{r}_l \quad (\text{A.2})$$

donde \vec{R}_j , representa la posición de la j -ésima celda primitiva de la red de Bravais y \vec{r}_l es la posición del átomo l en la celda primitiva. Para cristales zinc-blenda y diamante $l = 1, 2$ solamente. De esta manera, $h_l(\vec{r})$ denotará el hamiltoniano del átomo aislado l con sus núcleo elegido en el origen. El hamiltoniano del átomo localizado en \vec{r}_{jl} , será denotado por $h_l(\vec{r} - \vec{r}_{jl})$. La ecuación de onda para h_l , será:

$$h_l \phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) = E_{ml} \phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) \quad (\text{A.3})$$

donde E_{ml} y ϕ_{ml} , son los autovalores y autovectores del estado indexado por m . Los orbitales atómicos $\phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl})$ son conocidos como orbitales de Löwdin. Estos son diferentes de las funciones de ondas atómicas usuales en el hecho que ellos han sido construidos de la manera que las funciones de onda centradas en átomos diferentes son ortogonales uno del otro. Suponemos ahora que el hamiltoniano del cristales \mathcal{H} es la suma de los hamiltonianos atómicos y de un término \mathcal{H}_{int} , el cual describe la integral resonante entre los diferentes átomos. Además suponemos que la integral resonante entre los átomos es débil tal que \mathcal{H} puede ser diagonalizada por teoría de perturbaciones. En esta aproximación el hamiltoniano del sistema no perturbado es;

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{jl} h_l(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) \quad (\text{A.4})$$

y las funciones de onda no perturbadas son construidas como combinaciones lineales de funciones de onda atómicas. Debido a la simetría traslacional del cristal, estas funciones de onda no perturbadas pueden ser expresadas en términos de funciones de Bloch:

$$\Phi_{ml\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\vec{r}_{jl} \cdot \vec{k}) \phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) \quad (\text{A.5})$$

donde N es el número de celdas primitivas en el cristal. Las autofunciones $\Psi_{\vec{k}}$ de \mathcal{H} , pueden ser escritas como una combinación lineal de $\Phi_{ml\vec{k}}$:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{m,l} C_{ml} \Phi_{ml\vec{k}} \quad (\text{A.6})$$

Ahora para calcular los autovalores y autovectores de \mathcal{H} debemos operar sobre $\Psi_{\vec{k}}$ con el hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}$. Al operar y además utilizando la propiedad de ortogonalidad de las funciones de Bloch:

$$\langle \Phi_i(\vec{k}, \vec{r}) | \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.7})$$

obtenemos la siguiente expresión,

$$\sum_{m,m',l,l'} C_{m'l'} [\langle \phi_{ml\vec{k}} | \mathcal{H} | \phi_{m'l'\vec{k}} \rangle - E_{\vec{k}} \delta_{mm'} \delta_{ll'}] = 0 \quad (\text{A.8})$$

donde los $E_{\vec{k}}$ son los autovalores de \mathcal{H} , y los elementos de matrices dentro de la sumatoria, los denotaremos por:

$$H_{ml,m'l'} = \langle \Phi_{ml\vec{k}} | \mathcal{H} | \Phi_{m'l'\vec{k}} \rangle \quad (\text{A.9})$$

sustituyendo las funciones de onda $\Phi_{ml\vec{k}}$ definidas en (A.5) en (A.9), obtenemos:

$$H_{ml,m'l'}(\vec{k}) = \sum_j^N \sum_{j'}^N \left(\frac{\exp [i(\vec{r}_{jl} - \vec{r}_{j'l'}) \cdot \vec{k}]}{N} \times \langle \phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) | \mathcal{H} | \phi_{m'l'}(\vec{r} - \vec{r}_{j'l'}) \rangle \right) \quad (\text{A.10})$$

$$= \sum_j^N \left(\exp [i(\vec{R}_j + \vec{r}_l - \vec{r}_{l'}) \cdot \vec{k}] \times \langle \phi_{ml}(\vec{r} - \vec{r}_{jl}) | \mathcal{H} | \phi_{m'l'}(\vec{r} - \vec{r}_{j'l'}) \rangle \right) \quad (\text{A.11})$$

En lugar de la sumar j sobre todas las celdas unitarias del cristal, uno puede sumar sobre los vecinos más cercanos solamente. En el diamante y cristales zinc-blenda con coordinación tetragonal, ésto significa que j , puede ser sumada sobre el átomo mismo, más los cuatro vecinos más cercanos. Con la aproximación descrita arriba, la colección de elementos de matriz (A.10), constituye una matriz de 8×8 , es importante notar que la dimension de la matriz depende solamente del número de funciones de la base, y no del número de vecinos incluidos. Estos átomos son denotados como $j = 1, 2, 3, 4, 5$. En las siguientes secciones veremos una forma de incluir en esta aproximación la interacción espín-órbita e interacciones a segundos vecinos más cercanos.

Acoplamiento Espín-Órbita en semiconductores del grupo IV.

Siguiendo con las ideas planteadas anteriormente, uno busca resolver la ecuación de Schrödinger para los niveles de energía del defecto sustitucional E , que escribimos en la forma:

$$\det [\mathbb{I} - (E - \mathbb{H}_0)^{-1} \mathbb{V}] = 0 \quad (\text{A.12})$$

donde \mathbb{V} es el operador del potencial del defecto, \mathbb{H}_0 , es el operador hamiltoniano del medio puro y $\mathbb{G}_0(E) = (E - \mathbb{H}_0)^{-1}$, es la función de Green del cristal perfecto. La solución de la ecuación de Schrödinger es simplificada en gran manera por la elección de una base adecuada, como la construida por Vogl *et al.*, [145]. para semiconductores III-V.

Siguiendo las ideas de Kobayashi, Sankey y Dow [142], construyeron un hamiltoniano empírico, incluyendo interacción espín-órbita:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\vec{R}, \sigma, i} \left(|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle E_{i,a} \langle a, i, \sigma, \vec{R}| + |c, i, \sigma, \vec{R} + \vec{d}\rangle E_{i,c} \langle c, i, \sigma, \vec{R} + \vec{d}| \right) + \sum_{\vec{R}, \vec{R}', \sigma, i, j} \left(|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle V_{ij}(\vec{R}, \vec{R}' + \vec{d}) \langle c, j, \sigma, \vec{R}' + \vec{d}| + H.c \right) + \mathcal{H}_{so} \quad (\text{A.13})$$

aquí H.c, significa el conjugado hermitiano, \vec{R} son las posiciones de los aniones en la red cúbica-centrada-en las caras, i y j son los orbitales de la base s , p_x , p_y , p_z , y s^* , σ es el espín (\uparrow ó \downarrow), a y c representan el anión y catión, respectivamente, y \vec{d} es la posición del catión relativa al anión en la \vec{R} -ésima celda $\vec{d} = (a_L/4)(1, 1, 1)$. El orbital anión (catión) con número cuántico i y espín σ centrado en $\vec{R}(\vec{R} + \vec{d})$ es $|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle(\langle c, j, \sigma, \vec{R} + \vec{d}|)$. En este modelo, los elementos de matriz fuera de la diagonal se anulan a menos que \vec{R} y $\vec{R} + \vec{d}$, se refieran a átomos vecinos más cercanos. El hamiltoniano espín-órbita es;

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{\vec{R}, \sigma, \sigma', i, j} \left(|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle 2\lambda_a \vec{L}_a \cdot \vec{\sigma}_a \langle a, j, \sigma', \vec{R}| + |c, i, \sigma, \vec{R} + \vec{d}\rangle 2\lambda_c \vec{L}_c \cdot \vec{\sigma}_c \langle c, j, \sigma', \vec{R} + \vec{d}| \right) \quad (\text{A.14})$$

\mathcal{H}_{so} , es un elemento de matriz que acopla los estados con espín diferente con los estados p en un mismo átomo. Acá se usa una base sp^3s^* de cinco orbitales por átomo; la parte sp^3 de la base es necesaria para obtener correctamente los enlaces covalentes, y el estado excitado con simetría s que se denominó: s^* es útil para simular los estados excitados de energía más alta en las bandas de conducción. La razón de usar una base sp^3s^* , es la siguiente [142]: teorías con menos de ocho bandas, no pueden describir la química de los estados localizados en semiconductores con enlaces covalentes, el enlazamiento sp^3 de estructuras zinc-blenda y diamante demanda una base de al menos cuatro orbitales para cada uno de los dos átomos en la celda unidad, a saber, orbitales s y p por átomo. Teorías tight-binding, considerando sólo interacción a primeros vecinos tales como la presentada en la sección anterior, han sido extensamente usadas[143]. Por ejemplo, una estructura zinc-blenda con una base sp^3 , para cada átomo, requiere 9 y 23 parámetros independientes para teorías tight-binding a primeros y segundos vecinos, respectivamente. En la práctica, los intentos para determinar parámetros tight-binding de vecinos extendidos empíricamente, se enfrentan con tantos parámetros ajustables, por lo que ajustes por mínimos cuadrados, son normalmente utilizados. Los parámetros encontrados, aunque en muchos casos útiles, no pueden ser usados para la descripción de muchos semiconductores, tales como aleaciones, por interpolación, porque el procedimiento para la obtención de los parámetros es insensible a las tendencias químicas y a los parámetros de la estructura electrónica. Sin embargo, el espíritu de la teoría tight binding empírica, es minimizar el número de parámetros empíricos, restringiendo el número de elementos de matriz no nulos.

Los intentos para ajustar las bandas de conducción de semiconductores con primeros vecinos con un modelo tight-binding, con una base sp^3 generalmente han fallado; por ejemplo Chadi-Cohen *et al.* [144], indican que tal modelo no puede producir un gap fundamental indirecto en materiales con estructuras zinc-blenda o diamante, y por lo tanto, describe inadecuadamente incluso las bandas de conducción más bajas de tales semiconductores importantes como el Si, Ge, AlAs, o GaP. El modelo a primeros vecinos sp^3 , falla para producir un gap indirecto de Si atómico, porque éste omite la física esencial: los estados atómicos excitados, tales como el estado s^* del Si atómico, acoplado con los estados de conducción anti-bonding tipo-p de Si, cerca de los puntos X y L de la zona de Brillouin y lleva a estos estados bajar en energía. El estado excitado s^* repele a los niveles de energía desocupados más bajos, y en particular, lleva al mínimo en la banda de conducción L_1 indirecto a bajar su energía.

En una base sp^3 hay cuatro elementos de matriz diagonales (energía de los orbitales s y p para cada átomo) y 5 elementos de matriz de solapamiento o transferencia entre vecinos más cercanos independientes ($V(s, s)$, $V(x, x)$, $V(x, y)$, $V(sa, pc)$, y $V(sc, pa)$). Para incluir los estados s^* , se introduce un elemento de matriz diagonal y elementos de matriz no diagonales, sólo dos de los cuales son tomados como no nulos, éstos son los que acoplan orbitales s^* y p sobre sitios adyacentes. La razón de usar los estados excitaes s^* , es que con éstos es posible describir correctamente el gap indirecto.

Matriz hamiltoniana modelo. Resumen de los aportes hasta ahora mencionados

Ahora presentamos la descripción del hamiltoniano modelo tight-binding en una base de funciones cuasi-atómicas;

$$|nb\vec{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{i,b} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i + i\vec{k} \cdot \vec{v}_b) |nb\vec{R}_i\rangle \quad (\text{A.15})$$

Los números cuánticos n , van sobre los orbitales s , p_x , p_y , p_z , y s^* ; N es el número de vectores de onda \vec{k} dentro de la primera zona de Brillouin. El índice b es tanto a (para el anión) ó c (para el catión); las posiciones de los aniones son \vec{R}_i , y en términos de la delta de Kronecker δ , tenemos $\vec{v}_b = \delta_{b,c}(a_L(1, 1, 1))$ las funciones de onda cuasi atómicos son orbitales de Löwdin: orbitales atómicos ortogonalizados simétricamente. La ecuación de Schrödinger para las funciones de Bloch $|\vec{k}\lambda\rangle$, es;

$$(\mathcal{H} - \epsilon(\vec{k}\lambda))|\vec{k}\lambda\rangle = 0 \quad (\text{A.16})$$

o en esta base,

$$\sum_{m,b'} \left[\langle nb\vec{k} | \mathcal{H} | mb'\vec{k} - \epsilon(\vec{k}\lambda)\delta_{n,m}\delta_{b,b'} \right] \langle mb'\vec{k} | \vec{k}\lambda\rangle = 0 \quad (\text{A.17})$$

Las soluciones son;

$$|\vec{k}\lambda\rangle = \sum_{n,b} |nb\vec{k}\rangle \langle nb\vec{k}|\vec{k}\lambda\rangle \quad (\text{A.18})$$

el índice de bandas λ , tiene diez valores.

Los parámetros a primeros vecinos definimos en este tratamiento son:

$$\begin{cases} g_0(\vec{k}) = \cos(\pi\vec{k}_1/2) \cos(\pi\vec{k}_2/2) \cos(\pi\vec{k}_3 a_L/2) - i \sin(\pi\vec{k}_1/2) \times \sin(\pi\vec{k}_2/2) \sin(\pi\vec{k}_3/2) \\ g_1(\vec{k}) = -\cos(\pi\vec{k}_1/2) \sin(\pi\vec{k}_2/2) \sin(\pi\vec{k}_3/2) + i \sin(\pi\vec{k}_1/2) \times \cos(\pi\vec{k}_2/2) \cos(\pi\vec{k}_3/2) \\ g_2(\vec{k}) = -\sin(\pi\vec{k}_1/2) \cos(\pi\vec{k}_2/2) \sin(\pi\vec{k}_3/2) + i \cos(\pi\vec{k}_1/2) \times \sin(\pi\vec{k}_2/2) \cos(\pi\vec{k}_3/2) \\ g_3(\vec{k}) = -\sin(\pi\vec{k}_1/2) \sin(\pi\vec{k}_2/2) \cos(\pi\vec{k}_3/2) + i \cos(\pi\vec{k}_1/2) \times \cos(\pi\vec{k}_2/2) \sin(\pi\vec{k}_3/2) \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

Luego de esta descripción del hamiltoniano modelo tight-binding incluyendo los estados excitados s^* , K. E. Newman y J. D. Dow [151], propusieron agregar interacciones a segundos vecinos con la finalidad de mejorar el ajuste de la estructura de bandas en el mínimo de la banda de conducción en el punto L de la zona de Brillouin en los materiales puros de la aleación Si_xGe_{1-x} , los parámetros a segundos vecinos encontrados son los siguientes:

$$\begin{cases} g_4(\vec{k}) = \sin(\pi\vec{k}_1) \sin(\pi\vec{k}_2) \\ g_5(\vec{k}) = \sin(\pi\vec{k}_1) \sin(\pi\vec{k}_3) \\ g_6(\vec{k}) = \sin(\pi\vec{k}_2) \sin(\pi\vec{k}_3) \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

En el año 1987, D. W. Jenkins y J. D. Dow [10], haciendo uso de los modelos descriptos hasta ahora, plantearon una adaptación al caso particular de la aleación Ge_xSn_{1-x} , haciendo además uso de la aproximación VCA, considerando parámetros a segundos vecinos, y acoplamiento espín-órbita. El hamiltoniano resultante, en una base de 20 estados tight-binding de vector de onda \vec{k} , es

$$H_0(\vec{k}) = \begin{pmatrix} H_s & 0 & H_{ss}^\dagger & H_{ps}^\dagger \\ 0 & H_p & H_{sp}^\dagger & H_{pp}^\dagger \\ H_{ss} & H_{sp} & H_s & 0 \\ H_{ps} & H_{pp} & 0 & H_p \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

donde, el bloque H_s es;

$$\begin{array}{c|cccc|} & |s^* \uparrow\rangle & |s^* \downarrow\rangle & |s \uparrow\rangle & |s \downarrow\rangle \\ \hline |s^* \uparrow\rangle & E_{s^*} & 0 & 0 & 0 \\ |s^* \downarrow\rangle & 0 & E_{s^*} & 0 & 0 \\ |s \uparrow\rangle & 0 & 0 & E_s & 0 \\ |s \downarrow\rangle & 0 & 0 & 0 & E_s \end{array}$$

y el bloque H_p es;

	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$E_p + \lambda$	$\frac{-W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{iW_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{-i\sqrt{2}W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{-W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{3}}$	$E_p + \lambda$	0	$\frac{iW_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{-W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{2}}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-i\frac{W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	0	$E_p + \lambda$	$\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{W_{ps'}g_7^*}{\sqrt{2}}$	0
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	0	$-i\frac{W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{3}}$	$E_p + \lambda$	$-i\frac{\sqrt{2}W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{W_{ps'}g_7^*}{\sqrt{6}}$
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{-W_{ps'}g_7^*}{\sqrt{2}}$	$i\frac{\sqrt{2}W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	$E_p - 2\lambda$	0
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$i\frac{\sqrt{2}W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{W_{ps'}g_7^*}{\sqrt{6}}$	0	$E_p - 2\lambda$

y además H_{ss} :

	$ s^* \uparrow\rangle$	$ s^* \downarrow\rangle$	$ s \uparrow\rangle$	$ s \downarrow\rangle$
$ s^* \uparrow\rangle$	0	0	0	0
$ s^* \downarrow\rangle$	0	0	0	0
$ s \uparrow\rangle$	0	0	$U_{ss}g_0$	0
$ s \downarrow\rangle$	0	0	0	$U_{ss}g_0$

H_{sp} es:

	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$ s^* \uparrow\rangle$	$i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{2}U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{6}}$	0	$U_{s^*p}g_3^*\sqrt{3}$	$-i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{3}}$
$ s^* \downarrow\rangle$	0	$i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\sqrt{2}U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{2}}$	$i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$-U_{s^*p}g_3^*\sqrt{3}$
$ s \uparrow\rangle$	$i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{2}U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$-i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{3}}$
$ s \downarrow\rangle$	0	$i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\sqrt{2}U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{2}}$	$i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$

H_{ps} es:

	$ s^* \uparrow\rangle$	$ s^* \downarrow\rangle$	$ s \uparrow\rangle$	$ s \downarrow\rangle$
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{2}}$	0	$i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{2}}$	0
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{\sqrt{2}U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{2}U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{6}}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{2}U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{2}U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	0	$i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{2}}$	0	$i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{2}}$
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{s^*p}g_5^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$i\frac{U_{sp}g_5^*}{\sqrt{3}}$
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-i\frac{U_{s^*p}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{U_{s^*p}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$-i\frac{U_{sp}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{U_{sp}g_3^*}{\sqrt{3}}$

y H_{pp} es;

	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$U_{xx}g_0^*$	$-\frac{U_{xy}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{iU_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	0	$\frac{U_{xy}g_4^*}{\sqrt{6}}$	$-i\frac{\sqrt{2}U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{3}}$	$U_{xx}g_0^*$	0	$i\frac{W_{ps'}g_8^*}{\sqrt{3}}$	0	$-\frac{W_{ps'}g_6^*}{\sqrt{2}}$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-i\frac{U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	0	$U_{xx}g_0^*$	$\frac{U_{xy}g_4^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{2}}$	0
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	0	$-i\frac{U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{3}}$	$U_{xx}g_0^*$	$-i\frac{\sqrt{2}U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{6}}$
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{U_{xy}g_4^*}{\sqrt{2}}$	$i\frac{\sqrt{2}U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$U_{xx}g_0^*$	0
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$i\frac{\sqrt{2}U_{xy}g_3^*}{\sqrt{3}}$	$-\frac{U_{xy}g_5^*}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{U_{xy}g_4^*}{\sqrt{6}}$	0	$U_{xx}g_0^*$

Apéndice B

Método de Chadi-Cohen para sumas sobre la primera zona de Brillouin

En este apéndice describimos el método planteado por Chadi-Cohen[197], usado en la generación numérica de los puntos especiales.

Consideremos el caso de integración en la zona de Brillouin (BZ) cuando el integrando $f(\vec{k})$ es una función periódica del vector de onda \vec{k} y además es invariante bajo algunas operaciones de simetría g del grupo puntual \tilde{G} de orden n_G , entonces,

$$f(\vec{k} + \vec{B}_i) = f(\vec{k}) = f(g\vec{k}); \quad g \in G \quad (\text{B.1})$$

donde \vec{B}_i ($i = 1, 2, 3$) son los vectores de traslación de la base en la red recíproca. El grupo puntual \tilde{G} es un subgrupo del grupo de simetría puntual de la red.

La integral en 3-dimensiones:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{B.2})$$

es calculada sobre el volumen Ω_{BZ} de la BZ. El integrando $f(\vec{k})$ generalmente tiene una forma analítica no simple, tal que la determinación de sus valores numéricos es complicada. Desafortunadamente el cálculo numérico exacto de la integral (B.2) requiere el conocimiento de $f(\vec{k})$ en muchos puntos- \vec{k} en la zona de Brillouin. Sin embargo, la mayoría de los métodos de integración numéricos son desarrollados en principio para integrales de 1-dimensión. De esta manera la integración de B.2 parece ser muy complicada.

Un enfoque general del problema de integración numérica consiste en lo siguiente: El integrando $f(\vec{k})$ es escrito en la forma:

$$f(\vec{k}) = \varphi(\vec{k}) + R(\vec{k}) \quad (\text{B.3})$$

donde $\varphi(\vec{k})$ es la función interpolada, $R(\vec{k})$ es la parte residual. De esta manera:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} \varphi(\vec{k}) d\vec{k} + \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} R(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{B.4})$$

en esta ecuación el primer término nos da la formula de integración numérica, y el segundo término (parte residual) puede ser usado para estimar la precisión de ésta fórmula.

La función interpolada, tiene la forma de una expansión sobre el conjunto de vectores de la base $\varphi_i(\vec{k})$:

$$\varphi(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(\vec{k}) \quad (\text{B.5})$$

donde los coeficientes c_i son determinados del sistema de N ecuaciones:

$$f(\vec{k}_j) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(\vec{k}_j); \quad j = 1, 2, 3 \dots N \quad (\text{B.6})$$

Si el determinante $|\varphi_i(\vec{k}_j)|$ es diferente de cero, la solución del sistema (B.6), da para los coeficientes c_i una expresión linealmente dependiente de $f(\vec{k}_j)$. En consecuencia, la fórmula de integración numérica toma la forma:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} f(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{k}_i) \quad (\text{B.7})$$

donde los α_i , representan factores de peso.

Los principales métodos de integración numérica aplicados actualmente en teoría del estado sólido pueden ser subdivididos en tres grupos dependiendo de la elección de la forma para la función de interpolación $\varphi(\vec{k})$. En el primer grupo de métodos la parte irreducible de la zona de Brillouin es dividida en muy pequeños subvolumenes en los cuales la función $f(\vec{k})$ es expandida a primer, segundo o cuarto orden en el vector de onda. En particular estos métodos pueden ser aplicados para el cálculo de diferentes propiedades físicas de metales con bandas de energía llenas de forma incompleta. En estos métodos la periodicidad de $f(\vec{k})$ en el espacio recíproco es ignorada. En el segundo grupo la idea de direcciones especiales (SD) en la BZ es usada para expresar al integrando como:

$$f(\vec{k}) = f(K, \vartheta, \varphi) \quad (\text{B.8})$$

la integral en la BZ en 3-D, $\langle f \rangle$ con esta técnica es reemplazada por la suma de integrales en 1-D:

$$F(\vartheta_i, \varphi_i) = \frac{4\pi}{\Omega_{BZ}} \int f(\vec{k}) K^2 dK \quad (\text{B.9})$$

para un conjunto apropiado de direcciones elegidas (ϑ_i, φ_i) . De ésta manera el cálculo numérico se hace de la forma:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(\vec{k}) d^3\vec{k} = \sum_{i=1}^N \omega_i F(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (\text{B.10})$$

El tercer grupo en el tratamiento del problema de integración sobre la BZ, usa la base de ondas planas y es conocido como el método de puntos especiales (SP). El método SP es aplicado en el tratamiento de semiconductores y cristales dieléctricos.[197] Como un resultado importante del método SP, es la posibilidad de usar un conjunto pequeño de puntos en la BZ de la muestra. En las siguientes secciones, haremos una descripción con mayor detalle de los métodos SP y su uso en la teoría del estado sólido, ya que éste método fue el empleado en nuestro tratamiento del problema en cuestión.

Uso de ondas planas para la integración en la zona de Brillouin

Usar ondas planas como funciones para la interpolación del integrando en la suma o integración en la BZ, parecer ser lo más conveniente para cálculos prácticos. Ya que las ondas planas nos permiten tomar en cuenta la simetría puntual y traslacional del cristal de una forma más natural. Los puntos \vec{k} en la BZ, usados como los nodos de interpolación son llamados representativos ó puntos especiales (SP) de la BZ.

Usando las propiedades de simetría y periodicidad en el espacio \vec{k} , podemos expandir $f(\vec{k})$ en una serie de Fourier de combinaciones lineales simetrizadas de ondas planas,

$$A_m(\vec{K}) = \frac{1}{n_G} \sum_{g \in G} \exp(i\vec{K} \cdot g\vec{a}_m) \quad (\text{B.11})$$

donde \vec{a}_m es algún vector de traslación de la red directa,

$$\vec{a}_m = \sum_{i=1}^N m_i \vec{a}_i \quad (\text{B.12})$$

donde los m_i son enteros, \vec{a}_i son los vectores de traslación de la base de la red directa. El entero $m = 0, 1, 2, \dots$ en (B.12) enumera los vectores de partida $g\vec{a}_m$, los cuales son ordenados tal que su longitud no sea decreciente. De ésta manera tenemos:

$$f(\vec{K}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{K}) \quad (\text{B.13})$$

las funciones reales $A_m(\vec{K})$ tienen las propiedades [16]:

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} A_m(\vec{K}) d\vec{K} = \delta_{m0}; \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} A_m(\vec{K}) A_n(\vec{K}) d\vec{K} = N_m^{-1} \delta_{mn} \quad (\text{B.15})$$

donde N_m es el número del m-ésimo vector de traslación de partida. Insertando (B.13) en (B.2)

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{K}) d\vec{K} \\ &= \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_{m=0}^{\infty} f_m \int_{BZ} A_m(\vec{K}) d\vec{K} \\ &= \delta_{m0} \sum_{m=0}^{\infty} f_m \\ &= f_0 \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Entonces, el valor promedio $\langle f \rangle$ es sólomente el primer término de (B.13).

Para calcular f aproximadamente, se la desarrolla seleccionando algunos términos correspondientes a la serie de funciones $A_m(\vec{K})$, con lo cual se interpola la función $f(\vec{k})$ en base a un conjunto de N puntos $\vec{K}_i (i = 1, 2, 3, \dots)$ en la 1^{era} zona de Brillouin,

$$f(\vec{K}) = \sum_{m=0}^{M-1} f_m A_m(\vec{K}) + F(\vec{K}) \quad (\text{B.17})$$

donde la parte residual es:

$$F(\vec{K}) = \sum_{m=M}^{\infty} f_m A_m(\vec{K}) \quad (\text{B.18})$$

sustituyendo esto último en la ecuación (B.7);

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{K}_i) = \sum_{m=0}^{M-1} f_m \sum_{i=1}^N \alpha_i A_m(\vec{K}_i) + \sum_i \alpha_i F(\vec{K}_i) \quad (\text{B.19})$$

si los puntos \vec{K}_i son elegidos tal que:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i A_m(\vec{K}_i) = \delta_{m0} \quad m < M \quad (\text{B.20})$$

Entonces, el promedio sobre la BZ de $f(\vec{K})$ es,

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int f(\vec{K}) d\vec{K} = f_0 = \sum_i \alpha_i f(\vec{K}_i) - \sum_i \omega_i F(\vec{K}_i) \quad (\text{B.21})$$

La parte residual en la fórmula de integración numérica es:

$$F = - \sum_i \alpha_i F(\vec{K}_i) = - \sum_{m=M}^{\infty} f_m \sum_{i=1}^N A_m(\vec{K}_i) \quad (\text{B.22})$$

escogiendo M para alguna función, la cual está dada en la forma B.23, con $f_0 \neq 0$, tal que $|F(\vec{K})| \ll f_0$, se obtiene para la integral $\langle f \rangle$, la siguiente fórmula de integración aproximadamente:

$$\langle f \rangle \approx \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{K}_i) \quad (\text{B.23})$$

los factores de peso en (B.20) cumplen con la propiedad:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \quad (\text{B.24})$$

Generalizando la ecuación B.23, para algún orden de aproximación dado ν , nos queda:

$$\langle f \rangle = f_0^{(\nu)} \approx \sum_{i=1}^N \alpha_i^{(\nu)} f(\vec{K}_i^{(\nu)}) \quad (\text{B.25})$$

Ahora, el problema central será encontrar una estimación para los factores de peso α_i y los puntos especiales \vec{K}_i . Chadi y Cohen propusieron y probaron el siguiente teorema [197]:

Teorema B.0.1 *Si $A_m(\vec{K}) = 0$ es satisfecho por $\vec{K} = \vec{K}_1$ para $m = m_1$ y por \vec{K}_{seed} para $m = m_2 > m_1$, entonces el conjunto de puntos:*

$$\vec{K}_i = \vec{K}_1 + T_i \vec{K}_{seed}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_T \quad (\text{B.26})$$

(donde $\{T\}$ es el grupo de operaciones de simetría de la red y n_T es el número de elementos en éste grupo), satisfacen:

$$\sum_{i=1}^{n_T} A_m(\vec{K}_i) = 0 \quad (m = m_1, m_2) \quad (\text{B.27})$$

El teorema de CC, puede ser escrito de una forma conveniente, si la ecuación B.26 para un orden dado ν es reemplazado por:

$$\vec{K}_{(j)l}^{(\nu)} = \vec{K}_l^{(\nu-1)} + T_j \vec{K}_{seed}^\nu \quad (\text{B.28})$$

a través de la elección de \vec{K}_{seed}^ν y $\vec{K}_l^{(\nu-1)}$ dentro de la primera zona de Brillouin, el $\vec{K}_{(j)l}^{(\nu)}$ generalmente no se encuentra en la IBZ. Dejamos $\vec{K}_l^{(\nu)}$ sea el conjunto de distintos valores de partida de los siguientes puntos. Los factores de peso $\omega_i^{(\nu)}$ son entonces,

$$\alpha_i^{(\nu)} = \frac{n_l}{\sum_l n_l} \quad (\text{B.29})$$

B.0.0.1 Esquema de construcción de los puntos especiales de CC

Para obtener los puntos especiales $\vec{K}_l^{(\nu)}$, en el espíritu de (B.28), uno puede proceder de la siguiente manera: Consideramos la primera función de onda plana simetrizada $A_1(\vec{K})$, elegimos un punto \vec{K}_{seed}^1 , con sus tres coordenadas iguales y además que se encuentre dentro de la IBZ, tal que $A_a(\vec{K}_{seed}^1) = 0$. \vec{K}_{seed}^1 es el punto especial de orden 1 (sólo ese). El proceso general de ir de un orden $\nu - 1$ a otro orden ν es como sigue: Encontramos la primera SPW $A_{m_\nu}(\vec{K})$, tal que no sea nula en todos los puntos $\vec{K}_{seed}^1, \vec{K}_{seed}^2, \dots, \vec{K}_{seed}^{\nu-1}$ (el teorema garantiza que si un $A_m(\vec{K})$ se anula para todos las semillas a un orden dado, su contribución a f_0 automáticamente se anula todos los ordenes mayores en el esquema presente); encontrado un cero, \vec{K}_{seed}^ν , en la IBZ y teniendo todas sus coordenadas iguales, de la SPW; combinamos \vec{K}_{seed}^ν (usando B.28) con todos los puntos \vec{K}_l^ν generados a orden $\nu - 1$; generados todos los puntos especiales con sus respectivos factores de peso.

El esquema de construcción descrito antes, aplicado a redes cúbicas y a redes cuadradas [197], produce, a algún orden de aproximación dado ν , la siguiente situación típica (a es el parámetro de red);

$$\vec{K}_l^\nu = \frac{(b, c, d)}{2\pi/a} \in IBZ \quad (\text{B.30})$$

donde $b \geq c \geq d$, son números racionales de la forma $p/2^q$, con p un número entero impar menor que 2^q , y $q \geq 1$ es un entero. Para ir al siguiente orden de aproximación necesitamos, por ejemplo, $\vec{K}_1^{\nu+1} = (g, g, g)/(2\pi/a)$, donde g es un número racional de la forma $1/2^{q+1}$, el valor de q depende del tipo de red y del orden de aproximación usado. En éste contexto, el uso de la ecuación B.28, nos lleva a los siguiente:

$$\vec{K}_{(j)l}^{(\nu)} = \vec{K}_l^{(\nu-1)} + T_j \vec{K}_{seed}^\nu = \frac{(r', s', t')}{2\pi/a} \quad (\text{B.31})$$

donde r', s', t' de vuelta son números racionales de la forma $u/2^{q+1}$, $2^{q+1} > u > 0$ y u es un entero impar. Es encontrado que los puntos de CC y sus factores de peso pueden ser escritos, para un orden de aproximación $\nu > 1$ [197].

$$\vec{K}_l^\nu = (r, s, t) \frac{2\pi}{a} \frac{1}{2^\beta}, \quad (\text{B.32})$$

$$\alpha_l^\nu = \frac{\mu}{2^\gamma}, \tag{B.33}$$

$$2^\lambda > r \geq s \geq t > 0, \tag{B.34}$$

donde r, s, t son siempre positivos y enteros impares, sujetos a más restricciones, que la suma de cualquier par es $< 2^\beta$ para la red bcc y que la suma de los tres es $\leq 3(2^{\beta-1})$ para la red fcc; los valores para β, γ y λ son dados en la tabla B.1.

Los valores de los exponentes utilizados en la generación de los puntos especiales de la estructura de diamante, corresponden a los valores de la red fcc y son dados por Macot y Frank [197] mostrados en la tabla B.1.

Tabla B.1: Parámetros y exponentes en el método Chadi-Cohen para la generación de puntos especiales, para redes cúbicas y cuadradas. La fila sombreada indica los valores para los exponentes empleados en nuestro cálculo de los puntos especiales para la estructura de diamante. Tomada de Ref. [197]

Red	λ	β	γ	μ		
				3-coord. exact. iguales	2-coord. exact. iguales	Todas coord. diferentes
Cuadrada	ν	$\nu + 1$	$2\nu - 2$		1	2
Cúbica simple	ν	$\nu + 1$	$3\nu - 3$	1	3	6
fcc	ν	ν	$3\nu - 4$	1	3	6
bcc	ν	ν	$3\nu - 5$	1	si la suma de dos = 1 $\mu = 1$ otro caso $\mu = 3$	si la suma de dos = 1 $\mu = 3$ otro caso $\mu = 6$

En la Figura B.1 mostramos como se cubre la primera zona de Brillouin de una red cuadrada en la medida que el orden de aproximación ν se aumenta.

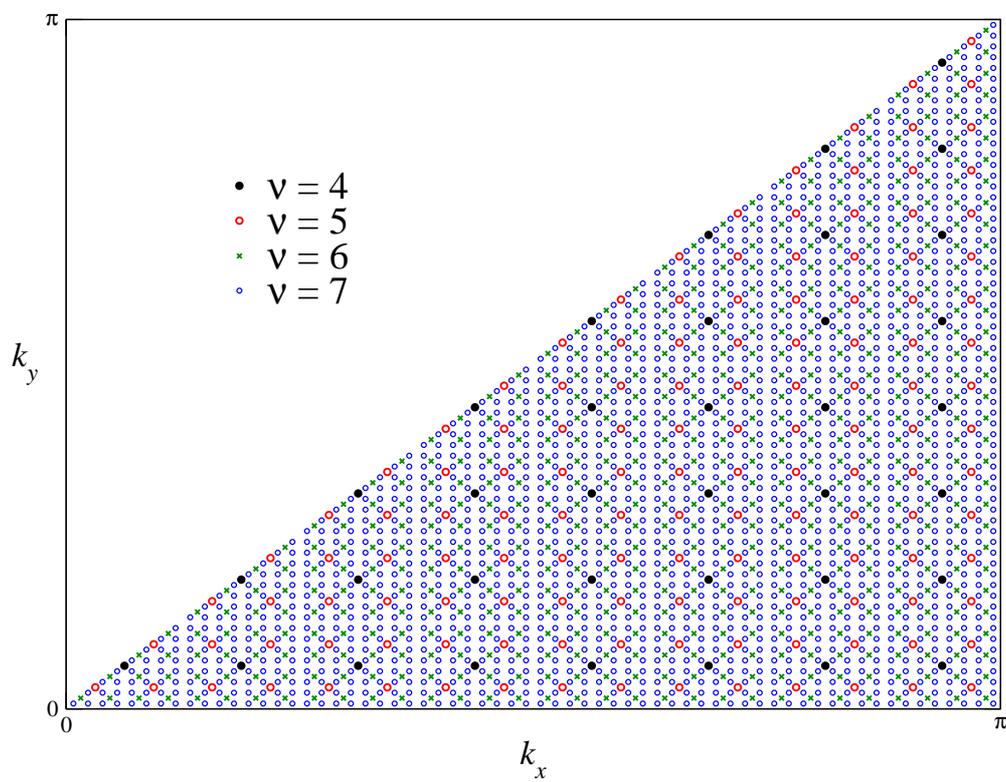


Figura B.1: Puntos especiales de Chadi-Cohen para la primera zona de Brillouin de una red cuadrada

Apéndice C

Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green

Aproximación analítica: desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green.

Como mencionamos en en Capítulo 4, para el Hamiltoniano modelo dado por las Ecs. 4.1, 4.2 y 4.3 hemos calculado las ecuaciones de movimiento (EM) de las funciones de Green $G(\vec{k}, \omega)$ y $F(\vec{k}, \omega)$ respectivamente, correspondientes a los electrones c y d definidos en las Ecs. 4.7 and 4.8. Además, las ecuaciones de movimiento para las tres funciones Γ_i ($i=1,3$) acopladas a $G(\vec{k}, \omega)$, y para las Γ_i ($i=4,6$) acopladas a $F(\vec{k}, \omega)$, introducen en el problema acoplamientos a nuevas funciones de Green de orden superior. En este apéndice detallaremos la aproximación analítica tipo RPA empleada para obtener las funciones de Green $G(\vec{k}, \omega)$ y $F(\vec{k}, \omega)$, requeridas para calcular la densidad espectral y la densidad de estados total definidas en Ecs. 4.5 and 4.9.

Solución a primer orden de las EM: Aproximación Hartree-Fock

Primero, explicaremos como uno podría cerrar y resolver el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas en el orden mas bajo, el cual correspondería a la aproximación de Hartree-Fock.

La aproximación a ser usada en Ecs. 4.11 and 4.12 para las funciones de Green Γ_i ($i = 1,6$) las cuales aparecen acopladas a $G(\vec{k}, \omega)$ y $F(\vec{k}, \omega)$, respectivamente, consiste básicamente en aproximar las Γ_i ($i = 1,6$) como proporcionales a $G(\vec{k}, \omega)$ y $F(\vec{k}, \omega)$, con valores medios de los números de ocupación de las bandas c y d apareciendo como factores de proporcionalidad, de esta forma obtenemos un sistema ecuaciones de movimiento cerrado. Ahora, mostramos

158 Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green

explícitamente la aproximación para $\Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ccc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) = \\
 &= \lll c_{\vec{k}_2, \sigma}^- c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}^- ; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \ggg \\
 &\sim \langle c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}^- \rangle \lll c_{\vec{k}_2, \sigma}^- ; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \ggg \\
 &\sim \langle c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}^- \rangle \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}} \lll c_{\vec{k}_2, \sigma}^- ; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \ggg \\
 &\sim \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} G_\sigma(\vec{k}, \omega)
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

donde: $n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} = \langle c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle$.

Similarmente, en este primer orden de aproximación:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \sigma, \sigma}^{cdd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 &\sim \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} G_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{cdd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 &\sim \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} G_\sigma(\vec{k}, \omega)
 \end{aligned} \tag{C.2}$$

donde: $N_{\vec{k}_1, \sigma} = \langle d_{\vec{k}_1, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle$.

Por lo tanto, reemplazando esta aproximación para Γ_i ($i = 1, 3$) en la Ec. 4.11 obtenemos:

$$\begin{aligned}
 [\omega - E_c(\vec{k})] G_\sigma(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} + \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \frac{U}{N} \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle G_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 &\quad + \frac{V}{N} \delta_{\vec{k}_2, \vec{k}} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle \right) G_\sigma(\vec{k}, \omega)
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

de lo cual uno obtiene directamente:

$$G_\sigma^{H.F}(\vec{k}, \omega) \sim \frac{1}{2\pi \left[\omega - E_c(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \frac{V}{N} \langle N_{\vec{k}_1} \rangle \right) \right]} \tag{C.4}$$

donde: $\langle N_{\vec{k}_1} \rangle \equiv \langle N_{\vec{k}_1 \uparrow} \rangle + \langle N_{\vec{k}_1 \downarrow} \rangle$.

Por otro lado, usando esta aproximación para Γ_i ($i = 4, 6$) uno tiene:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ddd}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 &\sim \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} F_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \sigma, \sigma}^{dcc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 &\sim \langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} F_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\equiv \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{dcc}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \sim \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} F_\sigma(\vec{k}, \omega)
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

la cual, al reemplazarla en Ec. 4.12, lleva a:

$$F_{\sigma}^{H.F}(\vec{k}, \omega) \sim \frac{1}{2\pi \left[\omega - E_d(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \frac{V}{N} \langle n_{\vec{k}_1} \rangle \right) \right]} \quad (C.6)$$

Finalmente, considerando que:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle = \langle n_{i, \bar{\sigma}} \rangle \equiv \langle n_{c, \bar{\sigma}} \rangle \quad \forall i \quad (C.7)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1} \langle N_{\vec{k}_1} \rangle = \langle N_i \rangle \equiv \langle n_d \rangle \quad \forall i \quad (C.8)$$

uno puede reescribir las funciones de Green en este primer orden de aproximación (Hartree-Fock) como:

$$G_{\sigma}^{H.F}(\vec{k}, \omega) \cong \frac{1}{2\pi \left[\omega - E_c(\vec{k}) - (U \langle n_{c, \bar{\sigma}} \rangle + V \langle n_d \rangle) \right]} \quad (C.9)$$

y,

$$F_{\sigma}^{H.F}(\vec{k}, \omega) \cong \frac{1}{2\pi \left[\omega - E_d(\vec{k}) - (U \langle n_{d, \bar{\sigma}} \rangle + V \langle n_c \rangle) \right]} \quad (C.10)$$

Solución a segundo orden: desacoplamiento tipo RPA

En lo que sigue, describiremos el desacoplamiento a segundo orden y la solución de las ecuaciones de movimiento para $G(\vec{k}, \omega)$ and $F(\vec{k}, \omega)$, las cuales usamos para calcular todas las densidades espectrales y las densidades de estados totales mostradas en las secciones de resultados de los capítulos 5 y 6.

Como mencionamos antes, la ecuación de movimiento exacta para $G(\vec{k}, \omega)$, Ec. 4.11, involucra sumatorias sobre dos índices \vec{k} para las tres funciones de Green acopladas: Γ_i (i=1,3) definidas en las Ecs.4.13. Ahora, en lugar de aproximar directamente estas tres funciones de Green acopladas en Ec.4.11, tal como lo hicimos en la aproximación de primer orden (HF), hemos determinado las tres ecuaciones de movimiento para las funciones de Green Γ_i (i=1,3), respectivamente. Concretamente, para $\Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) = \ll c_{\vec{k}_2, \sigma} c_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}}^{\dagger} c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg$ obtenemos la siguiente ecuación de movimiento:

$$\omega \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) = \frac{\delta_{\vec{k}, \vec{k}_2}}{2\pi} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \ll [\Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}), \mathcal{H}]; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg \quad (C.11)$$

donde $[\Gamma_1, \mathcal{H}] = [\Gamma_1, \mathcal{H}_0] + [\Gamma_1, V_{int}]$ introduce acoplamiento de las EM a nuevas funciones de Green de orden superior. En particular, el término $[\Gamma_1, \mathcal{H}_0]$ acopla nuevas funciones de Green

del tipo $\ll A; c_{k\sigma}^\dagger \gg$ donde A involucra productos de tres operadores: uno de creación y dos de destrucción, por ejemplo: $\Gamma_{\sigma,\bar{\sigma},\bar{\sigma}}^{cdd}(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) \equiv \ll c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}'_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg$. Por otro lado, el término $[\Gamma_1, V_{int}]$ en Ec. C.11 acopla cuatro nuevas funciones de Green de orden superior, donde cada una involucra productos de cinco operadores en A : dos de creación y tres de destrucción, tales como $c_\sigma c_\sigma^\dagger c_{\bar{\sigma}} c_{\bar{\sigma}}^\dagger c_{\bar{\sigma}}$, $c_\sigma c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\sigma^\dagger c_{\bar{\sigma}}$, $c_\sigma c_\sigma^\dagger c_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma$ y $c_\sigma c_\sigma^\dagger c_{\bar{\sigma}} d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}}$. Resultados similares son obtenidos cuando calculamos las ecuaciones de movimiento para $\Gamma_2(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k})$ y $\Gamma_3(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k})$.

Análogamente, la ecuación de movimiento exacta para $F(\vec{k}, \omega)$, Ec. 4.12, involucra sumatorias sobre dos índices \vec{k} de tres funciones de Green acopladas: Γ_i ($i=4,6$) definidas en Ecs.4.14, cuyas propias ecuaciones de movimiento acoplan directamente a $F(\vec{k}, \omega)$ a nuevas funciones de Green de orden superior en el problema.

Para cerrar el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas en este segundo nivel, hemos usado la siguiente aproximación: todas las funciones de Green de orden superior nuevas en el problema, introducidas en cada subconjunto de ecuaciones de movimiento para Γ_i ($i=1,3$), fueron aproximadas en campo medio en términos de Γ_i ($i=1,3$) y $G(\vec{k}, \omega)$ (con la introducción apropiada de valores medios), llevando a un sistema cerrado de ecuaciones de movimiento 4×4 . Procedimos de la misma manera para el subconjunto de ecuaciones para Γ_i ($i=4,6$) vinculadas con Γ_i ($i=4,6$).

Para ejemplificar el esquema de desacoplamiento adoptado para cerrar el conjunto de EM en este nivel de aproximación, mostraremos la aproximación usada para las funciones de Green de orden superior que involucran productos de tres operadores: $\Gamma_{\sigma,\bar{\sigma},\bar{\sigma}}^{cdd}(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) = \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}'_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg$, de acuerdo con la definición en Ec.4.15. Aproximando esta función de Green en campo medio obtenemos:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\sigma,\bar{\sigma},\bar{\sigma}}^{cdd}(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) &\simeq \langle c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}'_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\ &\simeq \delta_{\vec{k}'_2, \vec{k}} \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\ &\simeq \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle G_\sigma(\vec{k}, \omega) \end{aligned}$$

Ahora ilustraremos el desacoplamiento para las funciones de Green de orden superior que involucran productos de cinco operadores, a través de dos ejemplos: $\ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \bar{\sigma}} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg$ y $\ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} d_{\vec{k}'_1, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \sigma}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg$. Aproximando esta función de Green en campo medio obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \bar{\sigma}} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& \simeq \langle c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& + \langle c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& \simeq \delta_{\vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ccc}(\vec{k}_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) + \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \Gamma_{\sigma, \bar{\sigma}, \bar{\sigma}}^{ccc}(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) \\
& \simeq \delta_{\vec{k}'_1, \vec{k}'_2} \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) + \delta_{\vec{k}, \vec{k}_2} \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle \Gamma_1(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k})
\end{aligned}$$

y,

$$\begin{aligned}
& \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} d_{\vec{k}'_1, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \sigma}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& \simeq \langle c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} d_{\vec{k}'_1, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \sigma}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& + \langle d_{\vec{k}'_1, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}_2 - \vec{k}'_2 + \vec{k}'_1, \sigma} \rangle \ll c_{\vec{k}'_2, \sigma} c_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}}^\dagger c_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}}; c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \gg \\
& \simeq \delta_{\vec{k}_2, \vec{k}} \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle \Gamma_2(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k}) + \delta_{\vec{k}_2, \vec{k}'_2} \langle N_{\vec{k}'_1, \sigma} \rangle \Gamma_1(\vec{k}'_1, \vec{k}'_2, \vec{k})
\end{aligned}$$

Todas las funciones de Green de orden superior restantes fueron desacopladas siguiendo el mismo procedimiento. Hemos procedido de la misma manera para el subconjunto de ecuaciones de movimiento para Γ_i ($i = 4, 6$) vinculadas con $F(\vec{k}, \omega)$.

Finalmente, las ecuaciones de movimiento para las seis funciones de Green Γ_i ($i = 1, 6$) en aproximación RPA son:

Ecuación de movimiento para $\Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
\omega \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) & \cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle + \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + U(n_c + 1) \right] \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
& + \{ 2V \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle n_d + (2 + \langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle) U n_c + U(\langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}'_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle) \} G_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
& + \frac{V}{N} \left(\langle n_{\vec{k}'_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}'_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_2(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) + \sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_3(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right] \quad (C.12)
\end{aligned}$$

Ecuación de movimiento para $\Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 & \omega \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle \\
 & + \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + Un_c + 2n_d(U + V) - V \right] \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 & + \{ (U - V) \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle + 2V \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle n_d - V (\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle) + V \} G_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 & + \frac{V}{N} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_1(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right] + \frac{U}{N} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_3(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

Ecuación de movimiento para $\Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 & \omega \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + Un_c + 2Vn_d + V \right] \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 & + \{ U \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle n_c + V(1 - \langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle) n_d + V (\langle n_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle) \} G_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 & + \frac{V}{N} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_1(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right] + \frac{U}{N} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_2(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.14}$$

Ecuación de movimiento para $\Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 & \omega \Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle + \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + U(n_d + 1) \right] \Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 & + \{ 2V \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle n_c + (2 + \langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle) Un_d + U (\langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle) \} F_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 & + \frac{V}{N} \left(\langle N_{\vec{k}_1, \bar{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \bar{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_5(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) + \sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_6(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.15}$$

Ecuación de movimiento para $\Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 & \omega \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle \\
 & + \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + Un_d + 2n_c(U + V) - V \right] \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 & + \{ (U - V) \langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle + 2V \langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle n_c - V (\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle) + V \} F_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 & + \frac{V}{N} \left(\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_4(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right] + \frac{U}{N} \left(\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_6(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.16}$$

Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green 163

Ecuación de movimiento para $\Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k})$:

$$\begin{aligned}
 \omega \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &\cong \frac{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}}}{2\pi} \langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle + \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + U n_d + 2V n_c + V \right] \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \\
 &+ \{ U \langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle n_d + V(1 - \langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle) n_c + V(\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle) \} F_\sigma(\vec{k}, \omega) \\
 &+ \frac{V}{N} \left(\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_4(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right] + \frac{U}{N} \left(\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right) \left[\sum_{\vec{k}'_1} \Gamma_5(\vec{k}'_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.17}$$

Notar que esta aproximación tipo RPA involucra un conjunto cerrado de ecuaciones de movimiento a segundo orden para $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$, y sumatorias dobles en el índice \vec{k} para Γ_1, Γ_2 y Γ_3 ; y una forma análoga para $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$, Γ_4, Γ_5 y Γ_6 . En lo que sigue explicaremos como resolvimos estos dos conjuntos de ecuaciones de movimiento acopladas, y detallaremos las funciones de Green obtenidas $G(\vec{k}, \omega)$ y $F(\vec{k}, \omega)$, requeridas para calcular las densidades espectrales y las densidades de estados totales presentadas en las Secciones de Resultados de los capítulos 5 y 6.

Solución de las ecuaciones de movimiento que determinan $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$.

La clave para cerrar el sistema de ecuaciones de movimiento en este nivel de segundo orden, que nos habilita a determinar $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ a partir de la Ec. 4.11 usando el conjunto de Ecs. C.12, C.13 y C.14, acopladas en RPA, es que en la Ec. 4.11 aparecen solamente sumatorias sobre los vectores de la BZ: \vec{k}_1 y \vec{k}_2 . De tal manera, que sumando apropiadamente (dos veces) el conjunto de ecuaciones de movimiento acopladas sobre la zona de Brillouin, uno puede extraer efectivamente a $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ para un \vec{k} fijo, como explicaremos a continuación.

Es útil introducir la siguiente notación:

$$\Phi_i(\vec{k}_2, \vec{k}) \equiv \sum_{\vec{k}_1} \Gamma_i(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \quad , \quad i = 1, 3 \tag{C.18}$$

la cual permite reescribir las Ecs. C.12, C.13 y C.14 como:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_1 + B_1 G_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_1 \left[\Phi_2(\vec{k}_2, \vec{k}) + \Phi_3(\vec{k}_2, \vec{k}) \right] \\
 \Gamma_2(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_2 + B_2 G_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_2 \left[\left(\frac{V}{N} \right) \Phi_1(\vec{k}_2, \vec{k}) + \left(\frac{U}{N} \right) \Phi_3(\vec{k}_2, \vec{k}) \right] \\
 \Gamma_3(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_3 + B_3 G_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_3 \left[\left(\frac{V}{N} \right) \Phi_1(\vec{k}_2, \vec{k}) + \left(\frac{U}{N} \right) \Phi_2(\vec{k}_2, \vec{k}) \right]
 \end{aligned} \tag{C.19}$$

donde los coeficientes A_i, B_i y C_i son:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_c(\vec{k}_2) - U(n_c + 1) \right]} \\
 A_2 &= \frac{\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_c(\vec{k}_2) - Un_c - 2n_d(U + V) + V \right]} \\
 A_3 &= \frac{\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_c(\vec{k}_2) - Un_c - 2Vn_d - V \right]}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \frac{\{2V\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle n_d + (2 + \langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle)Un_c + U(\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle)\}}{\omega - \omega_1} \\
 B_2 &= \frac{\{(U - V)\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle + 2V\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle n_d - V(\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle) + V\}}{\omega - \omega_2} \\
 B_3 &= \frac{\{U\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle n_c + V(1 - \langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle)n_d + V(\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle)\}}{\omega - \omega_3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{\frac{V}{N} \left[\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right]}{\omega - \omega_1} \\
 C_2 &= \frac{\left[\langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right]}{\omega - \omega_2} \\
 C_3 &= \frac{\left[\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right]}{\omega - \omega_3}
 \end{aligned}$$

y,

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + U(n_c + 1) \right] \\
 \omega_2 &= \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + Un_c + 2n_d(U + V) - V \right] \\
 \omega_3 &= \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_c(\vec{k}_2) + Un_c + 2Vn_d + V \right]
 \end{aligned}$$

Notar que si las Ecs.C.19 son sumadas sobre \vec{k}_1 , cada una de las $\Phi_i(\vec{k}_2, \vec{k})$ puede ser derivada en términos de $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ y de coeficientes que involucran llenados de bandas dependientes de temperatura, la estructura de bandas efectiva y los parámetros de correlaciones en el modelo.

Mientras tanto, si uno introduce la siguiente notación:

$$\Theta_i(\vec{k}) \equiv \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \Gamma_i(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) \equiv \sum_{\vec{k}_2} \Phi_i(\vec{k}_2, \vec{k}) \quad , \quad i = 1, 3 \quad (\text{C.20})$$

La ec. 4.11 puede ser reescrita como:

$$\left[\omega - E_c(\vec{k}) \right] G_\sigma(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} + \left[\frac{U}{N} \Theta_1(\vec{k}) + \frac{V}{N} \Theta_2(\vec{k}) + \frac{V}{N} \Theta_3(\vec{k}) \right] \quad (\text{C.21})$$

Haciendo las sumatorias sobre \vec{k}_2 en la Ec. C.20, todas las $\Theta_i(\vec{k})$ pueden ser expresadas en términos de las $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$ y de coeficientes que involucran llenados de bandas dependientes de temperatura, la estructura de bandas efectiva y los parámetros de correlaciones en el modelo microscópico mínimo, tal que finalmente uno puede resolver el problema para $G_\sigma(\vec{k}, \omega)$. Encontramos la siguiente expresión para $G(\vec{k}, \omega)$, vinculada con los electrones c en nuestro modelo, en este nivel de aproximación RPA:

$$G_\sigma^{RPA}(\vec{k}, \omega) \cong \frac{\frac{1}{2\pi} + \sum_{\vec{k}_2} \left\{ \frac{U}{N} \left(\frac{Y_1}{X_1} \right) + \frac{V}{N} \left[\frac{Y_2}{X_2} + [A_3]_{\vec{k}_1} + [C_3]_{\vec{k}_1} \left(\frac{Y_1}{X_1} + \frac{Y_2}{X_2} \right) \right] \right\}}{\omega - E_c(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}_2} \left\{ \frac{U}{N} \left(\frac{Z_1}{X_1} \right) + \frac{V}{N} \left[\frac{Z_2}{X_2} + [B_3]_{\vec{k}_1} + [C_3]_{\vec{k}_1} \left(\frac{Z_1}{X_1} + \frac{Z_2}{X_2} \right) \right] \right\}} \quad (\text{C.22})$$

donde, denotando: $[A]_{\vec{k}_1} \equiv \sum_{\vec{k}_1} A$, uno tiene:

$$\begin{aligned} X_1(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1} \right) (1 - [C_1]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1}) \\ &\quad - [C_1]_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + 1 \right) \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + \frac{V}{N} \right) [C_2]_{\vec{k}_1} \\ Y_1(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1} \right) ([A_1]_{\vec{k}_1} + [A_3]_{\vec{k}_1} [C_1]_{\vec{k}_1}) \\ &\quad + \left([A_2]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [A_3]_{\vec{k}_1} \right) [C_1]_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + 1 \right) \\ Z_1(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1} \right) ([B_1]_{\vec{k}_1} + [B_3]_{\vec{k}_1} [C_1]_{\vec{k}_1}) + [B_2]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [B_3]_{\vec{k}_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_2(\vec{k}_2, \vec{k}) &= (1 - [C_1]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1}) \left(1 - \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1} \right) - \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2]_{\vec{k}_1} [C_1]_{\vec{k}_1} ([C_3]_{\vec{k}_1} + 1) \\ Y_2(\vec{k}_2, \vec{k}) &= (1 - [C_1]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1}) \left([A_2]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [A_3]_{\vec{k}_1} \right) \\ &\quad + \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2]_{\vec{k}_1} ([A_1]_{\vec{k}_1} + [A_3]_{\vec{k}_1} [C_1]_{\vec{k}_1}) \\ Z_2(\vec{k}_2, \vec{k}) &= (1 - [C_1]_{\vec{k}_1} [C_3]_{\vec{k}_1}) \left([B_2]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2]_{\vec{k}_1} [B_3]_{\vec{k}_1} \right) \\ &\quad + \left(\frac{U}{N} [C_3]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2]_{\vec{k}_1} ([B_1]_{\vec{k}_1} + [B_3]_{\vec{k}_1} [C_1]_{\vec{k}_1}) \end{aligned}$$

Solución de las ecuaciones de movimiento que determinan $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$.

Nosotros procedimos de la misma forma descripta anteriormente para el subconjunto de ecuaciones para Γ_i ($i = 4..6$) acopladas a $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$:

$$\begin{aligned}\Gamma_4(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_1^* + B_1^* F_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_1^* \left[\Phi_5(\vec{k}_2, \vec{k}) + \Phi_6(\vec{k}_2, \vec{k}) \right] \\ \Gamma_5(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_2^* + B_2^* F_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_2^* \left[\left(\frac{V}{N} \right) \Phi_4(\vec{k}_2, \vec{k}) + \left(\frac{U}{N} \right) \Phi_6(\vec{k}_2, \vec{k}) \right] \\ \Gamma_6(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}) &= A_3^* + B_3^* F_\sigma(\vec{k}, \omega) + C_3^* \left[\left(\frac{V}{N} \right) \Phi_4(\vec{k}_2, \vec{k}) + \left(\frac{U}{N} \right) \Phi_5(\vec{k}_2, \vec{k}) \right]\end{aligned}\quad (C.23)$$

donde,

$$\begin{aligned}A_1^* &= \frac{\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_d(\vec{k}_2) - U(n_d + 1) \right]} \\ A_2^* &= \frac{\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_d(\vec{k}_2) - U n_d - 2n_c(U + V) + V \right]} \\ A_3^* &= \frac{\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle}{2\pi \left[\omega - E_d(\vec{k}_2) - U n_d - 2V n_c - V \right]} \\ B_1^* &= \frac{\{2V \langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle n_c + (2 + \langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle) U n_d + U(\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle)\}}{\omega - \omega_1^*} \\ B_2^* &= \frac{\{(U - V) \langle N_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle + 2V \langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle n_c - V(\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle) + V\}}{\omega - \omega_2^*} \\ B_3^* &= \frac{\{U \langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle n_d + V(1 - \langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle) n_c + V(\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle)\}}{\omega - \omega_3^*} \\ C_1^* &= \frac{V \left[\langle N_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle N_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right]}{N \left(\omega - \omega_1^* \right)} \\ C_2^* &= \frac{\left[\langle n_{\vec{k}_1, \sigma} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \sigma} \rangle \right]}{\omega - \omega_2^*} \\ C_3^* &= \frac{\left[\langle n_{\vec{k}_1, \vec{\sigma}} \rangle - \langle n_{\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}, \vec{\sigma}} \rangle \right]}{\omega - \omega_3^*}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \omega_1^* &= \left[E_d(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_d(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + U(n_d + 1) \right] \\
 \omega_2^* &= \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + Un_d + 2n_c(U + V) - V \right] \\
 \omega_3^* &= \left[E_c(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}) - E_c(\vec{k}_1) + E_d(\vec{k}_2) + Un_d + 2Vn_c + V \right]
 \end{aligned}$$

Haciendo las sumatorias sobre los puntos de la zona de Brillouin \vec{k}_1 y \vec{k}_2 en el conjunto de ecuaciones en Ec. C.23 y Ec.4.12, de forma análoga, encontramos una expresión para la función de Green $F_\sigma(\vec{k}, \omega)$ correspondiente a los electrones d , en este nivel de aproximación RPA:

$$F_\sigma^{RPA}(\vec{k}, \omega) \cong \frac{\frac{1}{2\pi} + \sum_{\vec{k}_2} \left\{ \frac{U}{N} \left(\frac{Y_1^*}{X_1^*} \right) + \frac{V}{N} \left[\frac{Y_2^*}{X_2^*} + [A_3^*]_{\vec{k}_1} + [C_3^*]_{\vec{k}_1} \left(\frac{Y_1^*}{X_1^*} + \frac{Y_2^*}{X_2^*} \right) \right] \right\}}{\omega - E_d(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}_2} \left\{ \frac{U}{N} \left(\frac{Z_1^*}{X_1^*} \right) + \frac{V}{N} \left[\frac{Z_2^*}{X_2^*} + [B_3^*]_{\vec{k}_1} + [C_3^*]_{\vec{k}_1} \left(\frac{Z_1^*}{X_1^*} + \frac{Z_2^*}{X_2^*} \right) \right] \right\}} \quad (C.24)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 X_1^*(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1} \right) (1 - [C_1^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1}) \\
 &\quad - [C_1^*]_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + 1 \right) \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + \frac{V}{N} \right) [C_2^*]_{\vec{k}_1} \\
 Y_1^*(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1} \right) ([A_1^*]_{\vec{k}_1} + [A_3^*]_{\vec{k}_1} [C_1^*]_{\vec{k}_1}) \\
 &\quad + \left([A_2^*]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [A_3^*]_{\vec{k}_1} \right) [C_1^*]_{\vec{k}_1} \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + 1 \right) \\
 Z_1^*(\vec{k}_2, \vec{k}) &= \left(1 - \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1} \right) ([B_1^*]_{\vec{k}_1} + [B_3^*]_{\vec{k}_1} [C_1^*]_{\vec{k}_1}) + [B_2^*]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [B_3^*]_{\vec{k}_1}
 \end{aligned}$$

$$X_2^*(\vec{k}_2, \vec{k}) = (1 - [C_1^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1}) \left(1 - \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1} \right) - \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2^*]_{\vec{k}_1} [C_1^*]_{\vec{k}_1} ([C_3^*]_{\vec{k}_1} + 1)$$

$$\begin{aligned}
 Y_2^*(\vec{k}_2, \vec{k}) &= (1 - [C_1^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1}) \left([A_2^*]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [A_3^*]_{\vec{k}_1} \right) \\
 &\quad + \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2^*]_{\vec{k}_1} ([A_1^*]_{\vec{k}_1} + [A_3^*]_{\vec{k}_1} [C_1^*]_{\vec{k}_1})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Z_2^*(\vec{k}_2, \vec{k}) &= (1 - [C_1^*]_{\vec{k}_1} [C_3^*]_{\vec{k}_1}) \left([B_2^*]_{\vec{k}_1} + \frac{U}{N} [C_2^*]_{\vec{k}_1} [B_3^*]_{\vec{k}_1} \right) \\
 &\quad + \left(\frac{U}{N} [C_3^*]_{\vec{k}_1} + V \right) [C_2^*]_{\vec{k}_1} ([B_1^*]_{\vec{k}_1} + [B_3^*]_{\vec{k}_1} [C_1^*]_{\vec{k}_1})
 \end{aligned}$$

Apéndice D

Cálculo de la conductividad eléctrica

Fórmula de Kubo y susceptibilidad generalizada

La idea en este teorema es encontrar la variación media de una magnitud física, representada por el operador B , cuando al sistema de interés S (inicialmente en equilibrio) se le aplica una perturbación externa dependiente del tiempo. Esta interacción se representa por un término adicional en el hamiltoniano total, proporcional a cierto operador lineal A , el cual actúa sobre los vectores de onda del espacio de Hilbert \mathcal{H}_S del sistema S . Luego el hamiltoniano total del sistema S puede escribirse de la forma

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ext} \quad (\text{D.1})$$

donde \mathcal{H}_0 es el hamiltoniano sin perturbar y \mathcal{H}_{ext} representa la interacción externa sobre S a través de un cierto observable A , es decir:

$$\mathcal{H}_{ext} = -AF(t), \quad A = -\partial_F \mathcal{H}_T. \quad (\text{D.2})$$

Aquí F es una función que representa a la fuerza externa de carácter mecánico (dependiente del tiempo), entonces A representa el desplazamiento termodinámico correspondiente.

El estado instantáneo del sistema S estará caracterizado por la matriz densidad $\rho(t)$. La ecuación de evolución que gobierna a $\rho(t)$ (en un sistema cerrado) es la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_{ext}(t))[\rho(t)] \quad (\text{D.3})$$

El superoperador liouviliano está caracterizado por el corchete de Poisson (en el caso clásico) o por un conmutador en el caso cuántico; por ejemplo, para el hamiltoniano sin perturbar:

$$i\mathcal{L}_0[\rho(t)] = \{\mathcal{H}_0, \rho\} \equiv \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_0, \rho] \quad (\text{D.4})$$

Aquí $\{\cdot, \cdot\}$ representa el conmutador dividido $i\hbar$ (en el caso cuántico), o el corchete de Poisson en el caso clásico:

$$i\mathcal{L}_0[f(p, q)] = \{\mathcal{H}_0, f\} \equiv \sum_{p, q} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \right) f(p, q, t). \quad (\text{D.5})$$

La ecuación de evolución para la matriz densidad $\rho(t)$ puede escribirse como una ecuación integral de la forma

$$\rho(t) = \exp[i(t - t_0)\mathcal{L}_0]\rho(t_0) + \int_{t_0}^t dt_1 \exp[i(t - t_1)\mathcal{L}_0]i\mathcal{L}_{ext}(t_1)\rho(t_1) \quad (\text{D.6})$$

donde

$$\exp(it\mathcal{L}_0)g = \exp\left(\frac{t}{i\hbar}\mathcal{H}_0\right)g \exp\left(-\frac{t}{i\hbar}\mathcal{H}_0\right) \quad (\text{D.7})$$

Suponemos ahora que el sistema S se encontraba en equilibrio termodinámico, a la temperatura del baño T , cuando comenzó la perturbación externa. Es decir, en ausencia de perturbación se tiene que

$$\rho(t_0 = -\infty) = \rho^{eq} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)}{\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H}_0)]}, \quad \text{con } \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (\text{D.8})$$

Hasta el primer orden en la perturbación, $\mathcal{O}(\mathcal{L}_{ext})$, la ecuación integral D.6 toma la forma

$$\rho(t) \simeq \rho^{eq} + \int_{-\infty}^t dt_1 \exp[i(t - t_1)\mathcal{L}_0]i\mathcal{L}_{ext}(t_1)\rho^{eq}. \quad (\text{D.9})$$

Aplicando D.4 y D.7 en D.9 se puede escribir

$$\rho(t) \simeq \rho^{eq} + \int_{-\infty}^t dt_1 \exp[(t - t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar]\{\mathcal{H}_{ext}(t_1), \rho^{eq}\} \exp[-(t - t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar]. \quad (\text{D.10})$$

Nos interesa ver como se comporta el observable B bajo los efectos de la perturbación. Para ello, definimos la variación estadística de B como

$$\langle \delta B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle - \langle B \rangle_{eq} \equiv \text{Tr}[\rho(t)B] - \text{Tr}[\rho^{eq}B], \quad (\text{D.11})$$

y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\rho(t)\Delta B] - \text{Tr}[\rho^{eq}\Delta B] &= \text{Tr}[\rho(t)(B - \langle B \rangle_{eq})] - \text{Tr}[\rho^{eq}(B - \langle B \rangle_{eq})] \\ &= \langle \delta B(t) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

se obtiene

$$\langle \delta B(t) \rangle \simeq \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\exp[(t-t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar]\{\mathcal{H}_{ext}(t_1), \rho^{eq}\} \exp[-(t-t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar]\Delta B] \quad (D.13)$$

Utilizando el hecho de que dentro de la traza se pueden permutar cíclicamente los operadores, se obtiene hasta el $\mathcal{O}(\mathcal{L}_{ext})$

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\{\mathcal{H}_{ext}(t_1), \rho^{eq}\} \exp(-(t-t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar)\Delta B \exp(+ (t-t_1)\mathcal{H}_0/i\hbar)]. \quad (D.14)$$

Dentro de la traza, la última parte representa al operador ΔB evolucionando en el tiempo $(t-t_1)$; ya que en general $\dot{\Delta B} = +i[\mathcal{H}, \Delta B]/\hbar$. Entonces podemos volver a escribir la Ec. D.14 en la forma

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\{\mathcal{H}_{ext}(t_1), \rho^{eq}\}\Delta B(t-t_1)]. \quad (D.15)$$

Nuevamente, usando las propiedades de permutación cíclica, dentro de la traza, se obtiene

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\rho^{eq}\{\Delta B(t-t_1), \mathcal{H}_{ext}(t_1)\}], \quad (D.16)$$

y por D.2 podemos escribir

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\rho^{eq}\{\Delta B(t-t_1), -A\}F(t_1)]. \quad (D.17)$$

Por otro lado, ya que $\{\Delta B(t-t_1), \langle A \rangle F(t_1)\} = 0$ también podemos escribir D.17 en la forma

$$\begin{aligned} \langle \delta B(t) \rangle &= \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\rho^{eq}\{\Delta B(t-t_1), -\Delta A\}F(t_1)] \\ &= \int_{-\infty}^t dt_1 Tr[\rho^{eq}\{\Delta A, \Delta B(t-t_1)\}F(t_1)]. \end{aligned} \quad (D.18)$$

Finalmente, esta formula puede ponerse de la siguiente manera (usando el cambio de variable $\tau = t - t_1$)

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 \phi_{BA}(t-t_1)F(t_1) = \int_0^\infty d\tau \phi_{BA}(\tau)F(t-\tau), \quad (D.19)$$

donde $\phi_{BA}(\tau)$ es la función de respuesta del sistema S , es decir:

$$\phi_{BA}(t) = Tr[\rho^{eq}\{\Delta A, \Delta B(t)\}]. \quad (D.20)$$

O en forma alternativa, usando que $\Delta A(B) \equiv Tr(\delta A(B))$:

$$\phi_{BA}(t) = iTr[A, \rho^{eq}]B(t) = i\langle [B(t), A] \rangle \quad (D.21)$$

donde además, $B(t) = e^{i\mathcal{H}t} B e^{-i\mathcal{H}t}$.

Esta función define la correlación canónica de Kubo.

Si consideramos ahora el caso de una fuerza externa periódica aplicada en forma adiabática: $F(t) = F_0 \cos(\omega t) e^{\epsilon t}$, donde $\epsilon \rightarrow 0^+$. Además suponemos que los operadores A y B son hermitianos, lo cual implica que $\phi_{BA}(t)$ será real. El cambio estadístico del operador B definido anteriormente sería:

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt_1 \phi_{BA}(t - t_1) F_0 \cos(\omega t_1) e^{\epsilon t_1} = \int_{-\infty}^t dt_1 \phi_{BA}(t - t_1) F_0 Re(e^{-i\omega t_1}) e^{\epsilon t_1}, \quad (D.22)$$

Operando sobre la expresión anterior, podemos escribirla como

$$\langle \delta B(t) \rangle = Re \left(F_0 \int_{-\infty}^t dt_1 \phi_{BA}(t - t_1) e^{(\epsilon - i\omega)t_1} \right), \quad (D.23)$$

haciendo el cambio de variable $x = t - t_1$ en Ec. D.23:

$$\langle \delta B(t) \rangle = Re \left[\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_0^{+\infty} dx \phi_{BA}(x) e^{(i\omega - \epsilon)x} \right) F_0 e^{-i\omega t} \right], \quad (D.24)$$

definiendo como la susceptibilidad generalizada: $\chi_{BA}(\omega) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\int_0^{+\infty} dx \phi_{BA}(x) e^{(i\omega - \epsilon)x} \right)$, tenemos:

$$\langle \delta B(t) \rangle = Re [\chi_{BA}(\omega) F_0 e^{-i\omega t}], \quad (D.25)$$

La susceptibilidad generalizada $\chi_{BA}(\omega)$ puede ser obtenida directamente a partir de la función de Green retardada:

$$\chi_{BA}(\omega) = -2\pi G_{ret}(\omega) = -2\pi G(\omega + i\delta), \quad \delta \rightarrow 0^+. \quad (D.26)$$

En el caso de la conductividad eléctrica, consideramos el tensor de conductividad eléctrica $\sigma_{\mu\nu}$, definido como

$$\langle j_\mu \rangle = \sigma_{\mu\nu} E_\nu \quad (D.27)$$

donde $\langle j_{\mu} \rangle$ es la corriente promedio que fluye en la dirección μ cuando un campo eléctrico se aplica en la dirección ν . Este caso especial corresponde a tener:

$$B = j_\mu, \quad \mathcal{H}_{ext} = -ex_\nu E_\nu(t), \quad F = E_\nu, \quad (D.28)$$

de manera tal que

$$A = ex_\nu \quad (\text{D.29})$$

con lo cual la conductividad eléctrica estará dada por la susceptibilidad generalizada del tipo:

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \chi_{j_\mu, ex_\nu}(\omega) \quad (\text{D.30})$$

Tensor de conductividad eléctrica sin campo magnético aplicado

Como ilustración, en esta sección mostramos como sería en cálculo del tensor de conductividad eléctrica para el modelo de dos bandas efectivas correlacionadas descrito en el Capítulo 7. En esta sección no consideramos ningún campo magnético externo aplicado.

Como discutimos anteriormente, el tensor conductividad eléctrica puede ser relacionado con las correlaciones de las corrientes en el equilibrio. De acuerdo con el formalismo de Kubo para el transporte en el equilibrio,[235, 236] el tensor conductividad eléctrica está dado por:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{i}{\omega} \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \eta} \ll \widehat{J}_\alpha(t); \widehat{J}_\beta(t') \gg_{ret};$$

$$\eta \rightarrow 0^+ \text{ y } (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (\text{D.31})$$

donde $\ll \widehat{J}_\alpha(t); \widehat{J}_\beta(t') \gg_{ret}$ en la Ec. D.31 denota la función de correlación corriente-corriente retardada, ω es la frecuencia del campo eléctrico aplicado y $J_{\alpha,\beta}$ es la componente α, β -ésima del operador corriente. En la representación de segunda cuantización, el operador corriente introducido en la Eq. D.31 se define como

$$J_i = \sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha | j_i | \beta \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta \quad (\text{D.32})$$

donde $\langle \alpha | j_i | \beta \rangle$ son los elementos de matriz de la corriente de un electrón.

En nuestro caso que consideramos un modelo de dos orbitales, podemos escribir el tensor conductividad eléctrica total como la suma de dos contribuciones provenientes de cada uno de los orbitales considerados en nuestro modelo, es decir, $\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^c(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}^d(\omega)$.

Denotando con $G_{\alpha\beta}^{ret}(\omega)$ y $F_{\alpha\beta}^{ret}(\omega)$ las transformadas de Fourier de la función de correlación corriente-corriente retardada relacionada con los orbitales c y d , respectivamente, la Ec. D.31 queda como:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \left(\frac{n_c}{m_c} + \frac{n_d}{m_d} \right) \frac{e^2 i}{\omega} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2\pi i}{\hbar\omega} [G_{\alpha\beta}^{ret}(\omega) + F_{\alpha\beta}^{ret}(\omega)] \quad (D.33)$$

Por lo tanto, para obtener una expresión para el tensor de conductividad eléctrica siguiendo el formalismo de Kubo, hemos calculado las funciones de Green, las cuales involucran cuatro operadores fermiónicos, de la forma:

$$G_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(t-t') = \ll c_{\alpha}(t)^{\dagger} c_{\beta}(t); c_{\gamma}(t')^{\dagger} c_{\delta}(t') \gg \quad (D.34)$$

y

$$F_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(t-t') = \ll d_{\alpha}(t)^{\dagger} d_{\beta}(t); d_{\gamma}(t')^{\dagger} d_{\delta}(t') \gg \quad (D.35)$$

Estas ecuaciones obedecen las siguientes ecuaciones de movimiento[158]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(t-t') = \delta(t-t') \hbar \langle [c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}; c_{\gamma}^{\dagger} c_{\delta}] \rangle + \ll [c_{\alpha}(t)^{\dagger} c_{\beta}(t), \mathcal{H}]; c_{\gamma}(t')^{\dagger} c_{\delta}(t') \gg \quad (D.36)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(t-t') = \delta(t-t') \hbar \langle [d_{\alpha}^{\dagger} d_{\beta}; d_{\gamma}^{\dagger} d_{\delta}] \rangle + \ll [d_{\alpha}(t)^{\dagger} d_{\beta}(t), \mathcal{H}]; d_{\gamma}(t')^{\dagger} d_{\delta}(t') \gg \quad (D.37)$$

Luego de calcular los conmutadores en las Ecs.D.36 y D.37 (tomando como \mathcal{H} al hamiltoniano descrito en la Ec.7.1), luego de aplicar transformada de Fourier y reordenar los términos, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones de movimiento exactas $G_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$ y $F_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$:

$$(\hbar\omega + E_{c_{\alpha}} - E_{c_{\beta}}) G_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} (\delta_{\beta\gamma} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\delta} \rangle - \delta_{\alpha\delta} \langle c_{\gamma}^{\dagger} c_{\beta} \rangle) + U \sum_{\nu(\neq\beta)} [G_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega) - G_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)] \quad (D.38)$$

$$(\hbar\omega + E_{d_{\alpha}} - E_{d_{\beta}}) F_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} (\delta_{\beta\gamma} \langle d_{\alpha}^{\dagger} d_{\delta} \rangle - \delta_{\alpha\delta} \langle d_{\gamma}^{\dagger} d_{\beta} \rangle) + U \sum_{\nu(\neq\beta)} [F_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega) - F_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)] \quad (D.39)$$

Notar que ecuaciones similares podrían ser escritas para las funciones de Green: $G_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega)$, $G_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$, $F_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega)$ y $F_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$ en las Ecs.D.38 y D.39, y así sucesivamente. Sin embargo, en nuestro trabajo hemos usado la solución Hartree-Fock al problema, la cual se obtiene cerrando este sistema de ecuaciones de movimiento (en las Ecs.D.38 y D.39) a primer orden, con una aproximación de campo medio apropiada para $G_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega)$, $G_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$, $F_{\alpha\nu}^{\gamma\delta}(\omega)$ y $F_{\nu\beta}^{\gamma\delta}(\omega)$. Sin embargo, los resultados representados en el Capítulo 7 fueron obtenidos a partir de un cálculo del tensor de conductividad incluyendo la presencia de un campo magnético perpendicular al plano formado por los átomos de Fe, lo cual describiremos en la siguiente sección.

Conductividad eléctrica en presencia de campo magnético

Para describir el magnetotransporte en los compuestos FeSe, evaluamos el tensor de conductividad eléctrica $\sigma_{\alpha\beta}$, definido como:

$$\langle j_\alpha(t) \rangle = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta(t) \quad (\text{D.40})$$

donde $\langle j_\alpha(t) \rangle$ es la corriente promedio a temperatura T y tiempo t fluyendo en la dirección α , en respuesta de un campo eléctrico, $E_\beta(t)$, aplicado en la dirección β .

Suponiendo la presencia de un campo magnético $\vec{H} = H_z \hat{z}$ perpendicular al plano ab de FeSe, y una corriente eléctrica fluyendo en la dirección x (j_x) como resultado de un campo eléctrico a lo largo de \hat{x} mas un campo de Hall a lo largo de la dirección \hat{y} :

$$\langle j_x \rangle = \sigma_{xx}(\omega) E_x(t) + \sigma_{xy}(\omega) E_y(t) \quad (\text{D.41})$$

donde $\sigma_{xx}(\omega)$ y $\sigma_{xy}(\omega)$, son las componentes longitudinal y transversal del tensor conductividad eléctrica, respectivamente. En el formalismo de respuesta lineal, el hamiltoniano del sistema quedaría expresado en la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) + \mathcal{H}_2(t) \quad (\text{D.42})$$

donde el término $\mathcal{H}_1(t)$ está vinculado con el campo de Hall y $\mathcal{H}_2(t)$ con el operador que se acopla con el campo eléctrico en la dirección x :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - ey E_y(t) - ex E_x(t) \quad (\text{D.43})$$

Para comparar nuestros resultados analíticos con los experimentos, hemos determinado la resistividad dc en el plano ab (ρ_{xx}) y la resistividad de Hall (ρ_{xy}) como el límite estático (frecuencia cero, es decir $\omega \rightarrow 0$) de:

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}(\omega)}{\sigma_{xx}^2(\omega) + \sigma_{xy}^2(\omega)}; \quad \rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}(\omega)}{\sigma_{xx}^2(\omega) + \sigma_{xy}^2(\omega)} \quad (\text{D.44})$$

En presencia de un campo magnético perpendicular[246] las componentes σ_{xx} y σ_{xy} están dadas por:

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{\Omega} \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{X}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle \quad (\text{D.45})$$

y

$$\sigma_{xy} = \frac{ne}{H_z} + \frac{e^2}{\Omega} \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{Y}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle \quad (\text{D.46})$$

las funciones de correlación en las Ecs. D.45 y D.46 tienen su equivalente en el formalismo de Zubarev:

$$\begin{aligned}\langle \dot{X}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle &\equiv \langle \dot{J}_x(-i\hbar\lambda) \dot{J}_x(t) \rangle \\ \langle \dot{Y}(-i\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle &\equiv \langle \dot{J}_y(-i\hbar\lambda) \dot{J}_x(t) \rangle\end{aligned}\quad (\text{D.47})$$

En la formulación de Kubo para el transporte,[235, 236] $\sigma_{\alpha\beta}$ están dadas por las susceptibilidades generalizadas apropiadas $\chi_{AB}(\omega)$, las cuales miden la respuesta lineal del observable A de un sistema ante un campo externo aplicado acoplándose con su observable B . Las susceptibilidades, a su vez, pueden ser calculadas usando las funciones de Green retardadas, $\ll A; B \gg(\omega)$. [158, 236] Aquí:

$$\chi_{j_x, eX}(\omega) = \ll j_x; eX \gg(\omega) \quad (\text{D.48})$$

$$\chi_{j_x, eY}(\omega) = \ll j_x; eY \gg(\omega) \quad (\text{D.49})$$

donde X y Y son las respectivas componentes del operador posición del sistema.

Las funciones de Green electrónicas incluyen la suma de las respectivas contribuciones de las bandas efectivas c y d , cada una de las cuales puede ser calculada a partir del siguiente conjunto de ecuaciones de movimiento exactas (EOM)[158]:

$$\begin{aligned}\omega \ll j_x, eX \gg^{c,d} &= \frac{1}{2\pi} \langle [j_x^{c,d}, eX] \rangle + \ll [j_x^{c,d}, \mathcal{H}]; eX \gg \\ \omega \ll j_x, eY \gg^{c,d} &= \frac{1}{2\pi} \langle [j_x^{c,d}, eY] \rangle + \ll [j_x^{c,d}, \mathcal{H}]; eY \gg\end{aligned}\quad (\text{D.50})$$

donde el operador corriente[237] está definido como: $j_x^c = \frac{e}{m_c^*} \sum_{\vec{k}, \sigma} k_x c_{\vec{k}, \sigma}^\dagger c_{\vec{k}, \sigma}$ y $j_x^d = \frac{e}{m_d^*} \sum_{\vec{k}, \sigma} k_x d_{\vec{k}, \sigma}^\dagger d_{\vec{k}, \sigma}$, siendo m_i^* , $i = c, d$, las masas efectivas de los portadores en cada una de las bandas.

Las ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación $\ll j_x, eX \gg^{c,d}$ en la Ec. D.50 son las siguientes:

$$\begin{aligned}\omega \ll j_x; eX \gg^c &= \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{\pi} \frac{i\hbar e^2}{m} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle + \omega_c \ll j_x; eX \gg \right. \\ &+ \frac{4U}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eX \gg(\omega) \\ &\left. + 2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}_4} \vec{k}_x E_c(\vec{k}_4) \ll c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_4\uparrow}; eX \gg(\omega) \right\}\end{aligned}\quad (\text{D.51})$$

y

$$\begin{aligned}
\omega \ll j_x; eX \gg^d = & \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{\pi} \frac{i\hbar e^2}{m} \sum_{\vec{k}} \langle d_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\sigma} \rangle + \omega_d \ll j_x; eX \gg \right. \\
& + \frac{4U}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_2\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eX \gg (\omega) \\
& \left. + 2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}_4} k_x E_d(\vec{k}_4) \ll d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_4\uparrow}; eX \gg (\omega) \right\} \quad (D.52)
\end{aligned}$$

Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para $\ll j_x, eX \gg^{c,d}$ a primer orden: Hartree-Fock

Con la finalidad de cerrar el sistema de ecuaciones de movimiento acopladas, usamos la aproximación de Hartree para desacoplarlas, y determinamos $\ll j_x, eX \gg$ y $\ll j_x, eY \gg$ a primer orden de perturbaciones en las correlaciones electrónicas U . Tomando valores medios apropiados en la Ec. D.51:

$$\ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_4\uparrow}; eX \gg \simeq \langle c_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_4\uparrow} \rangle \ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow}; eX \gg \quad (D.53)$$

$$\ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eX \gg \simeq \langle c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle \ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow}; eX \gg \quad (D.54)$$

Tomando valores medios apropiados en la Ec. D.51:

$$\ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_4\uparrow}; eX \gg \simeq \langle d_{\vec{k}_4\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_4\uparrow} \rangle \ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow}; eX \gg \quad (D.55)$$

$$\ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_2\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eX \gg \simeq \langle d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle \ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow}; eX \gg \quad (D.56)$$

Agrupando términos, obtenemos la solución Hartree-Fock para $\ll j_x; eX \gg^c$ y $\ll j_x; eX \gg^d$:

$$\ll j_x; eX \gg^c (\omega) \sim \frac{-\frac{i\hbar e^2}{2\pi m_c} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} \rangle}{(\omega - \omega_c) - \sum_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) \langle c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} \rangle - 2U \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_3} \langle c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle c_{\vec{k}_3\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle} \quad (D.57)$$

y

$$\ll j_x; eX \gg^d (\omega) \sim \frac{-\frac{i\hbar e^2}{2\pi m_d} \sum_{\vec{k}} \langle d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} \rangle}{(\omega - \omega_d) - \sum_{\vec{k}} E_d(\vec{k}) \langle d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} \rangle - 2U \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_3} \langle d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle d_{\vec{k}_3\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle} \quad (D.58)$$

Las ecuaciones de movimiento para las funciones de correlación $\ll j_x, eY \gg^{c,d}$ en la Ec. D.50 son las siguientes:

$$\begin{aligned} \omega \ll j_x; eY \gg^c &= \phi(\vec{k}) - (\omega + \omega_c) \ll j_x; eY \gg^c + 2U \ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eY \gg \\ &+ E_c(\vec{k}) \ll j_x; eY \gg^c \end{aligned} \quad (\text{D.59})$$

$$\begin{aligned} \omega \ll j_x; eY \gg^d &= \phi(\vec{k}) - (\omega + \omega_d) \ll j_x; eY \gg^d + 2U \ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_2\uparrow} d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eY \gg \\ &+ E_d(\vec{k}) \ll j_x; eY \gg^d \end{aligned} \quad (\text{D.60})$$

donde: $\phi(\vec{k}) \equiv \left(\frac{\langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle - \langle d_{\vec{k}\sigma}^\dagger d_{\vec{k}\sigma} \rangle}{E_d(\vec{k}) - E_c(\vec{k})} \right)$, y siendo $\omega_i \equiv \frac{eH_z}{c} \left(\frac{1}{m_i^*} \right)$ ($i = c, d$), es decir, la frecuencia de ciclotron de los electrones c y d .

Desacoplamiento de las ecuaciones de movimiento para $\ll j_x, eY \gg^{c,d}$ a primer orden: Hartree-Fock

Notar que, en las ecuaciones de movimiento para $\ll j_x, eY \gg^{c,d}$ en D.59 y D.60 aparecen acopladas funciones de correlación de orden superior similares a las obtenidas en las ecuaciones de movimiento para $\ll j_x, eX \gg^{c,d}$. Utilizando la aproximaciones similares a las de las Ecs. D.54 y D.56:

$$\ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow} c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_2\uparrow} c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eY \gg \simeq \langle c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle \ll k_x c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}\uparrow}; eY \gg \quad (\text{D.61})$$

y

$$\ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow} d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_2\uparrow} d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_1-\vec{k}_2+\vec{k}_3\downarrow}; eY \gg \simeq \langle d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle \ll k_x d_{\vec{k}\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}\uparrow}; eY \gg \quad (\text{D.62})$$

introduciendo las Ecs. D.62 y D.62 en las Ecs. D.59 y D.59 respectivamente, podemos desacoplar la ecuación de movimiento para $\ll j_x, eY \gg^{c,d}$ a primer orden:

$$\ll j_x; eY \gg^c(\omega) \sim \frac{\phi(\vec{k})}{\omega - E_c(\vec{k}) - 2U \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_3} \langle c_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger c_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle c_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger c_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle} + (\omega + \omega_c) \quad (\text{D.63})$$

y

$$\ll j_x; eY \gg^d(\omega) \sim \frac{\phi(\vec{k})}{\omega - E_d(\vec{k}) - 2U \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_3} \langle d_{\vec{k}_1\uparrow}^\dagger d_{\vec{k}_1\uparrow} \rangle \langle d_{\vec{k}_3\downarrow}^\dagger d_{\vec{k}_3\downarrow} \rangle} + (\omega + \omega_d) \quad (\text{D.64})$$

Las expresiones finales obtenidas para las componentes del tensor de conductividad eléctrica son descriptas en el Capítulo 7.

Referencias

- [1] M. R. Bauer, J. Taraci, J. Tolle, A. V. G. Chizmeshya, S. Zollmen *et al.*, Appl. Phys. Lett. 81, 2992 (2002).
- [2] R. Hull y J. C. Bean, Germanium Silicon: Physics and Materials, Semiconductors and Semimetals, (Academic, San Diego, 1999).
- [3] C. C. Yeo, B. J. Cho, F. Gao, S. J. Lee, M. H. Lee, C. Y. Yu, C. W. Liu, L. J. Tang, y T. W. Lee, IEEE Electron Device Lett. 26, 761 (2005).
- [4] Y. J. Yang, W. S. Ho, C. F. Huang, S. T. Chang, y C. W. Liu Appl. Phys. Lett. 91, 102103 (2007).
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, y H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008).
- [6] F. C. Hsu *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 105, 14262 (2008).
- [7] Y. Mizuguchi, *et al.*, Phys. Rev. B 86, 220510(R) (2012).
- [8] Hideo Hosono y Kazuhiko Kuroki, Physica C 514, 399 (2015).
- [9] Xu Liu, *et al.*, *J. Phys. Cond. Matt.*, 27 183201 (2015).
- [10] D. W. Jenkins y J. D. Dow Phys. Rev. B 36, 7994 (1987).
- [11] C. I. Ventura, J. D. Querales Flores, J. D. Fuhr, y R. A. Barrio, Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 112 (2015).
- [12] J. D. Querales Flores, C. I. Ventura, R. Citro y J.J. Rodríguez-Núñez, cond-mat preprint: 1502.08042v3 (2015).
- [13] J. D. Querales Flores, C. I. Ventura, R. Citro y J. J. Rodríguez-Núñez, “Normal state electronic properties of $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ superconductors”. Physica B: Condensed Matter (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.025>).

- [14] J. D. Querales Flores, M. L. Amigó, G. Nieva y C. I. Ventura, “Normal state magneto-transport properties of β -FeSe superconductors”. *Europhys. Lett.*, 113, 17005 (2016).
- [15] (Atwater 1997) G. He y H. A. Atwater, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1937 (1997). R. Ragan, K. S. Min, y H. A. Atwater, *Mater. Sci. Eng. B.* 87, 204 (2001).
- [16] J. D. Sau, y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 75, 045208 (2007).
- [17] E. Kasper, M. Oehme, T. Arguirov, J. Werner, M. Kittler, y J. Schulze, *Advances in Optoelectronics 2012*, 916275 (2011).
- [18] Su S, Cheng B, Xue C, Wang W, Cao Q, Xue H, Hu W, Zhang G, Zuo Y, Wang Q. GeSn p-i-n photodetector for all telecommunication bands detection. *Optics Express*, 2011, 19(7): 6400–6405
- [19] Mathews J, Roucka R, Xie J, Yu S Q, Menendez J, Kouvetakis J. Extended performance GeSn/Si(100) p-i-n photodetectors for full spectral range telecommunication applications. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(13): 133506–133508.
- [20] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, *et al.*, *Nature Photonics* 9, 88 (2015).
- [21] Weixuan Hu, Buwen Cheng, Chuanlai Xue, *et al.*, *Front. Optoelectron* 5, 41 (2012).
- [22] (Menendez 2006) V. R. D’Costa, C. S. Cook, A. G. Birdwell, C. L. Littler, M. Canonico, S. Zollner, J. Kouvetakis J, y J. Menendez, *Phys. Rev. B* 73, 125207 (2006).
- [23] O. Gurdal, R. Desjardins, J. R. A. Carlsson, N. Taylor, H. H. Radamson, J. E. Sundgren, y J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 83, 162 (1998).
- [24] (Lin 2012) H. Lin, R. Chen, Y. Huo, T. I. Kamins, y J. S. Harris, *Thin Solid Films* 520, 3927 (2012).
- [25] (Chen 2011) R. Chen, H. Lin H, y Y. Huo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 99, 181125 (2011).
- [26] G. Grzybowski, R. T. Beeler, L. Jiang, D. J. Smith, y J. Kouvetakis, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 101, 072105 (2012).
- [27] (L. Guevara 2007) H. Pérez Ladrón de Guevara, A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 91, 161909 (2007).
- [28] W.-J. Yin , X.-G. Gong , y S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 78, 161203 (2008).
- [29] M. -Y. Ryu, T. R. Harris, Y. K. Yeo, R. T. Beeler, y J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.* 102, 171908 (2013).

- [30] C. Eckhardt , K. Hummer , y G. Kresse, Phys. Rev. B 89, 165201 (2014).
- [31] C. I. Ventura, J. D. Fuhr, y R. A. Barrio, Phys. Rev B 79, 155202 (2009).
- [32] C. I. Ventura, J. D. Fuhr y R. A. Barrio, Physica B 404, 2830 (2009).
- [33] S. Decoster, S. Cottenier, U. Wahl, J. G. Correia, y A. Vantomme, Phys. Rev. B 81, 155204 (2010).
- [34] I. Chambouleyron, F. Marques, P. H. Dionisio, I. J. R. Baumvol, y R. A. Barrio, J. Appl. Phys. 66, 2083 (1989).
- [35] R. A. Soref, C. H. Perry, J. Appl. Phys. 70, 2470 (1991).
- [36] M. Bauer, C. Ritter, P. A. Crozier, J. Ren, J. Menendez, G. Wolf, J. Kouvetakis, Appl. Phys. Lett. 83, 2163 (2003).
- [37] F. Gencarelli, D. Grandjean, Y. Shimura, et al., J. Appl. Phys. 117, 095702 (2015).
- [38] V.R. D'Costa, C. Cook, J. Menéndez, J. Tolle, J. Kouvetakis, S. Zollner, Solid State Communications 138, 309 (2006).
- [39] A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck, O. V. Sulima, Appl. Phys. A 69, 119 (1999).
- [40] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- [41] J. F. Geisz, D. J. Friedman, Semicond. Sci. Technol. 17, 769 (2002). F. Dimroth, S. Kurtz, MRS Bull 32, 230 (2007).
- [42] Recently, 43.5% efficiency has been reported for a new triple junction metamorphic solar cell [Optics.org (2011-04-19)].
- [43] P. Aella, C. Cook, J. Tolle, S. Zollner, A.V.G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, Appl. Phys. Lett. 84, 888 (2004).
- [44] V. R. D'Costa, Y. Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis, J. Menéndez, Thin Solid Films 518, 2531 (2010).
- [45] (D' Costa 2009) V. R. D'Costa, Y. Y. Fang, J. Tolle, J. Kouvetakis y J. Menéndez, Phys. Rev. Lett. 102, 107403 (2009).
- [46] T. Mattila, S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 60, 245 (1999).
- [47] (Beeler 2012) R. T. Beeler, D. J. Smith, J. Kouvetakis, y J. Menéndez, IEEE Journal of Photovoltaics 2, 434 (2012).

- [48] R. T. Beeler, C. Xu, D. J. Smith, G. Grzybowski, J. Ménendez, y J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.* 101, 221111 (2012).
- [49] M. Rotter, M. Tegel, y D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* 101, 107006 (2008).
- [50] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R.H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y.L. Xie, X.F. Wang, Q. Huang, y X.H. Chen, *Europhys. Lett.* 85, 17006 (2009).
- [51] K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, y C.-W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 101, 107007 (2008).
- [52] K. Kihou, T. Saito, S. Ishida, M. Nakajima, Y. Tomioka, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Ito, S. Uchida, A. Iyo, C. H. Lee, y H. Eisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 124713 (2010).
- [53] A. Kreyssig, M.A. Green, Y. Lee, G.D. Samolyuk, P. Zajdel, J.W. Lynn, S.L. Budko, M.S. Torikachvili, N. Ni, S. Nandi, J.B. Leao, S.J. Poulton, D.N. Argyriou, B.N. Harmon, R.J. McQueeney, P.C. Canfield, y A.I. Goldman, *Phys. Rev. B* 78, 184517 (2008).
- [54] P.L. Alireza, Y.T. Chris Ko, J. Gillett, C.M. Petrone, J.M. Cole, S.E. Sebastian, G.G. Lonzarich, *J. Phys. Condens. Matter* 21, 012208 (2009).
- [55] J. Paglione, R. L. Greene, *Nature* 6, 645 (2010).
- [56] X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen, H.-H Wen, *Phys. Rev. B* 79, 024516 (2009).
- [57] For a review on itinerant model based studies, see Nan Lin Wang, Hideo Hosono, Pengcheng Dai (Eds.), *Iron-based Superconductors: Materials, Properties and Mechanisms*, Pan Stanford Publishing, 2013 (Chapter 8).
- [58] For a review on the gap symmetry, see P.J. Hirschfeld, M.M. Korshunov, I.I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* 74, 124508 (2011).
- [59] D. J. Scalapino, *Rev. Mod. Phys.* 84, 1383 (2012).
- [60] S. Lebegue, *Phys. Rev. B* 75, 035110 (2007).
- [61] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, y H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10012 (2006).
- [62] D. J. Singh y M.-H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 100, 237003 (2008).
- [63] L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, y H. Rosner, *Phys. Rev. B* 78, 134511 (2008).

- [64] I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik, y D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 78, 085104 (2008).
- [65] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 78, 094511 (2008).
- [66] D. J. Singh, *Physica C* 469,418 (2009).
- [67] L. X. Yang, B. P. Xie, Y. Zhang, C. He, Q. Q. Ge, X. F. Wang, et al., *Phys. Rev. B* 82, 104519 (2010).
- [68] L. X. Yang, Y. Zhang, H. W. Ou, et al., *Phys. Rev. Lett.* 102, 107002 (2009).
- [69] C. He, Y. Zhang, B. P. Xie, et al., *Phys. Rev. Lett.* 105, 117002 (2010).
- [70] Y. Zhang, F. Chen, C. He, et al., *Phys. Rev. B* 82,165113 (2010).
- [71] F. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, et al., *Phys. Rev. B* 81, 014526 (2010).
- [72] H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 135701 (2011).
- [73] M. G. Holder, A. Jesche, P. Lombardo, R. Hayn, et al., *Phys. Rev. B* 86, 020506(R) (2012).
- [74] Deepa Kasinathan , Alim Ormeci, Katrin Koch, Ulrich Burkhardt, Walter Schnelle, Andreas Leithe-Jasper y Helge Rosner, *New Journal of Physics* 11, 025023 (2009).
- [75] L. Boeri, O. V. Dolgov, y A. A. Golubov, *Phys. Rev. Lett.* 101, 026403 (2008).
- [76] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, y L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4656 (2001).
- [77] J. C. Campuzano, G. Jennings, M. Faiz, L. Beaulaigue, B. W. Veal, J. Z. Liu, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, R. S. List, et al., *Phys. Rev. Lett.* 64, 2308 (1990).
- [78] C. W. Chu. *Journal of Superconductivity* 7, 1, pp 1-7 (1994).
- [79] I. Nekrasov, Z. Pchelkina, y M. Sadvskii, *JETP Lett.* 87, 560 (2008). I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, y M. V. Sadvskii, *JETP Lett.* 88, 144 (2008).
- [80] A. I. Coldea et al., *Phys. Rev. Lett.* 101,216402 (2008).
- [81] P. J. Hirschfeld, et al., *Rep. Prog. Phys.* 74 124508 (2011).
- [82] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld y D. J. Scalapino, *New J. Phys.* 11, 025016 (2009).

- [83] M. M. Qazilbash, J.J. Hamlin, R.E. Baumbach, Lijun Zhang, D.J. Singh, M. B. Maple, y D. N. Basov, *Nat. Phys.* 5, 647 (2009).
- [84] P. Vilmercati, A. Federov, I. Vobornik, U. Manju, G. Panaccione, A. Goldoni, A. Sefat, M. McGuire, B. Sales, R. Jin, et al., *Phys. Rev. B* 79, 220503 (R) (2009).
- [85] S. Thirupathaiah, S. de Jong, R. Ovsyanikov, et al., *Phys. Rev. B.* 81, 104512 (2010).
- [86] V. Zabolotnyy, D. Evtushinsky, A. Kordyuk, D. Inosov, A. Koitzsch, A. Boris, G. Sun, C. Lin, M. Knupfer, B. Büchner, et al., *Physica C: Superconductivity* 469, 448 (2009).
- [87] C. Liu, T. Kondo, N. Ni, et al., *Phys. Rev. Lett.* 102, 167004 (2009).
- [88] Pengcheng Dai, *Rev. Mod. Phys.* 87, 855 (2015).
- [89] S. Medvedev, et al., *Nature Materials*, 8 630 (2009).
- [90] A. Subedi, et al., *Phys. Rev. B.* 78 134514 (2008).
- [91] K. W. Lee, V. Pardo y W. E. Pickett, *Phys. Rev. B*, 78 174502 (2008).
- [92] Bao W et al., *Phys. Rev. Lett.* 102, 247001 (2009).
- [93] Katayama N et al., *J. Phys. Soc. Japan* 79 113702 (2010).
- [94] T. M. McQueen, et al., *Phys. Rev. B*, 79 014522 (2009).
- [95] (Shimojima 2014) T. Shimojima et al., *Phys. Rev. B*, 90 121111(R) (2014).
- [96] (Watson 2015) M. D. Watson, et al., *Phys. Rev. B*, 91 155106 (2015).
- [97] (Amigó 2014) M. L. Amigó, et al., *J. of Phys.: Conf. Series*, 568 022065 (2014).
- [98] (Nakayama 2014) K. Nakayama, Y. Miyata, G.N. Phan, T.Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, y T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* 113, 237001 (2014).
- [99] M. D. Watson, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 115 027006 (2015).
- [100] Y. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. Solids* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.09.003i>.
- [101] A. Krzton-Maziopa, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 26, 215702 (2014).
- [102] B. Li, et al., *Europhys. Lett.* 101, 47002 (2013).
- [103] K. Deguchi, et al., *Europhys. Lett.* 101, 17004 (2013).
- [104] C. Cruz et al, *Nature* 453, 899 (2008).

- [105] J. Xing, et al., Phys. Rev. B 86 214518 (2012).
- [106] S. Demura, et al, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 024709 (2015).
- [107] M. Nagao, cond-mat preprint: 1511.00219v1 (2015). (To be published in: Novel Superconducting Materials)
- [108] (Usui 2012) H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, Phys. Rev. B 86, 220501 (2012).
- [109] Z. Wan, et al., Phys. Rev. B 87, 115124 (2013).
- [110] S. L. Liu, J. Supercond. Novel Mag. 26, 3411 (2013).
- [111] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, JETP Letters 96,769 (2013).
- [112] K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, Phys. Procedia 45, 21 (2013), proceedings of the 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012).
- [113] Yi Gao, et al., Phys. Rev. B 90, 054518 (2014).
- [114] C. Morice, et al., J. Phys.: Condens. Matter 27, 135501 (2015).
- [115] X. Wu, et al., arXiv:1403.5949 (2014).
- [116] Y. Yang, et al., Phys. Rev. B 88, 094519 (2013).
- [117] T. Zhou y Z. D. Wang, J. Supercond. Nov. Magn. 26, 2735 (2013).
- [118] K. Terashima, et al, Phys. Rev. B, 90, 220512(R) (2014).
- [119] (Nagira 2014) S. Nagira, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 83, 033703 (2014).
- [120] (Yildirim 2013) T. Yildirim, Phys. Rev. B 87, 020506 (2013).
- [121] G. B. Martins, A. Moreo, E. Dagotto, Phys. Rev. B 87, 081102 (2013).
- [122] Y. Liang, et al., Frontiers Phys. 9, 47002 (2013).
- [123] H. Yao, F. Yang, Phys. Rev. B 92, 035132 (2015).
- [124] Yi Liang, et al., Front. Phys., 9, 194 (2014).
- [125] V.P.S. Awana, Anuj Kumar, Rajveer Jha, *et al.*, Solid State Communications 157, 21 (2013).
- [126] C. T. Wolowiec, B. D. White, I. Jeon, *et al.*, J. Phys. Condens. Matter 25, 422201 (2013).

- [127] Hideaki Sakai, Daichi Kotajima, Kosuke Saito, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 014709 (2014).
- [128] R. A. Barrio, J. D. Querales, J. D. Fuhr, y C. I. Ventura, J. of Superc. and Novel Magn. 26, 2213 (2013).
- [129] J. Blackman, D. Esterling, y N. Berk, Phys. Rev. B 4, 2412 1971; for a review of approaches to disorder see, e.g., A. Gonis, Green Functions for Ordered and Disordered Systems North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [130] Jaros M. Electronic properties of semiconductor alloy systems. *Rep. Prog. Phys.* 1985; 48: 1091-1154.
- [131] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfuellung der Atome. *Zeitschrift fuer Physik* 5, 17-26 (1921).
- [132] P. Moontragoon, Z. Ikonic y P. Harrison, *Semiconductor Science and Technology* 22, 742 (2007).
- [133] K. L. Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, y Y. C. Yeo, *J. Appl. Phys.* 112, 103715 (2012).
- [134] Y. Chibane, y M. Ferhat, *J. Appl. Phys.* 107, 053512 (2010).
- [135] S. Gupta, B. Magyari-Köüpe, Y. Nishi, K. Saraswat, *J. Appl. Phys.* 113, 073707 (2013).
- [136] S. Kűfner, J. Furthműller, *et al.* *Phys. Rev. B* 87, 235307 (2013).
- [137] J. D. Gallagher, C. L. Senaratne, J. Kouvetakis, y J. Menéndez. *Appl. Phys. Lett.* 105, 142102 (2014).
- [138] R. Beeler, R. Roucka, A. V. G. Chizmeshya, J. Kouvetakis, y J. Menéndez, *Phys. Rev. B* 84, 035204 (2011).
- [139] K. Koepernik, y H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepernik, y H. Eschrig *Phys. Rev. B* 60, 14035 (1999); K. Koepernik, R. Velicky, R. Hayn, y H. Eschrig *Phys. Rev. B* 55, 5717 (1997).
- [140] (Chen 2012) H. Lin, R. Chen, W. Lu, Y. Huo, T. I. Kamins, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 100, 102109 (2012).
- [141] H. Lin, R. Chen, Y. Huo, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 98, 261917 (2011).
- [142] A. Kobayashi, O. F. Sankey, y J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 25, 6367 (1982).
- [143] J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 6 (1954).

- [144] D. J. Chadi y M. L. Cohen, *Phys. Stat. Solid. (b)* 68, 405 (1975).
- [145] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, y J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 365 (1983).
- [146] Madelung O. *Semiconductors - Basic Data* (Springer, Berlin, 1996).
- [147] L. Weber, M.I. Alonso, *Phys. Rev. B* 40, 5683 (1989).
- [148] Adachi S. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons; Hoboken, N.J., 2005.
- [149] D. J. Chadi, y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 7, 692 (1973).
- [150] L. Jiang, C. Xu, J. D. Gallagher, R. Favaro, T. Aoki, José Menéndez, y J. Kouvetakis. *Chem. Mater.*, 26, 2522 (2014).
- [151] Newman K.E. y Dow J.D. Theory of deep impurities in silicon-germanium alloys. *Phys. Rev. B* 1984; **30**: 1929–1936.
- [152] A. Harrison y S. Ciraci, *Phys. Rev.* 8 10, 1516 (1974); W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [153] D. J. Stroud y H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* 8 2, 3197 (1970).
- [154] L. Nordheim. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys. (Leipzig)* 1931; **401**: 607-640.
- [155] Chadi D.J. Spin-orbit splitting in crystalline y compositionally disordered semiconductors. *Phys. Rev. B* 1977; **16**: 790–796.
- [156] Beeler R. , Roucka R., Chizmeshya A.V.G., Kouvetakis J., Menéndez J. Nonlinear structure-composition relationships in the $\text{Ge}_{1-y}\text{Sn}_y/\text{Si}(100)$ ($y < 0.15$) system. *Phys. Rev. B* 2011; **84**: 035204-1-8.
- [157] (Xu 2012) Xu C., Beeler T., Grzybowski G. J., Chizmeshya A. V. G., et. al. Molecular Synthesis of High-Performance Near-IR Photodetectors with Independently Tunable Structural and Optical Properties Based in Si-Ge-Sn. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; **134**: 20756.
- [158] D. N. Zubarev, *Sov. Phys. Usp.* 3, 320 (1960).
- [159] W. Nolting, *Fundamentals of Many-Body Physics*,
- [160] (Raghu 2008) S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu, D. J. Scalapino, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. B* 77, 220503(R) (2008).

- [161] Zi-Jian Yao, Jian-Xin Li y Z. D. Wang, *New J. Phys.* 11, 025009 (2009).
- [162] Jiangping Hu, y Ningning Hao, *Phys. Rev. X* 2, 021009 (2012).
- [163] Guang-Kun Liu, Zhong-Bing Huang, y Yong-Jun Wang, *J. Phys. Cond. Matt.* 26, 325601 (2014).
- [164] Y. Zhou, D. Xu, F. Zhang y W.Chen, *Europhys. Lett.* 95, 17003 (2011).
- [165] Ying Ran, Fa Wang, Hui Zhai, Ashvin Vishwanath, y Dung-Hai Lee, *Phys. Rev. B* 79, 014505 (2009).
- [166] E. Dagotto, A. Moreo, A. Nicholson, et al., *Front. Phys.* 6(4), 379 (2011).
- [167] A. Akbari, I. Eremin, y P. Thalmeier, *Phys. Rev. B* 84, 134513 (2011).
- [168] R. Yu, J. Zhu, y Qimiao Si, *Phys. Rev. Lett.* 106, 186401 (2011).
- [169] R. Yu, y Qimiao Si, *Phys. Rev. B* 84, 235115 (2011).
- [170] Takemi Yamada, Jun Ishizuka y Yoshiaki Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83, 044711 (2014).
- [171] M. J. Calderón, B. Valenzuela, y E. Bascones, *New J. Phys.* 11, 013051 (2009).
- [172] A. Aperis, P. Kotetes, G. Varelogiannis, y P.M. Oppeneer, *Phys. Rev. B* 83, 092505 (2011).
- [173] D. Y. Liu, et al., *Phys. Rev. B* 84, 064435 (2011).
- [174] T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, y A. Georges, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 99 (2008).
- [175] K. Haule, J. H. Shim, y G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* 100, 226402 (2008).
- [176] M. S. Laad, y L. Craco, *Phys. Rev. Lett.* 103, 017002 (2009).
- [177] S.L. Skornyakov, N.A. Skorikov, A.V. Lukoyanov, A.O. Shorikov, y V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 81, 174522 (2010).
- [178] S.L. Skornyakov, A.A. Katanin, y V.I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* 106, 047007 (2011).
- [179] S.L. Skornyakov, V.I. Anisimov, y D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* 86, 125124 (2012).
- [180] A. Shorikov, M. Korotin, S. Streltsov, S. Skornyakov, D. Korotin, y V. Anisimov, *J. Exp. Theor. Phys.* 108, 121 (2009).

- [181] T. Terashima, M. Kimata, N. Kurita, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, M. Imai, A. Sato, K. Kihou, C.-Ho Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, H. Harima, y S. Uji, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 053702 (2010).
- [182] T. Yoshida, I. Nishi, A. Fujimori, M. Yi, R.G. Moore, D.-H. Lu, Z.-X. Shen, K. Kihou, P.M. Shirage, H. Kito, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Harima, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 465 (2011).
- [183] D. H. Lu, M. Yi, S. K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J. H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, et al., *Nature* 455, 81 (2008).
- [184] H. Liu, W. Zhang, L. Zhao, X. Jia, J. Meng, G. Liu, X. Dong, G. Chen, J. Luo, N. Wang, et al., *Phys. Rev. B* 78, 184514 (2008).
- [185] S. E. Sebastian et al., *J. Phys. Condens. Matter* 20, 422203 (2008).
- [186] J. G. Analytis et al., *Phys. Rev. Lett.* 103, 076401 (2009).
- [187] A. Tamai, A. Y. Ganin, E. Rozbicki, J. Bacsá, W. Meevasana, P. D. C. King, M. Caffio, R. Schaub, S. Margadonna, K. Prassides, et al., *Phys. Rev. Lett.* 104, 097002 (2010).
- [188] T. Kroll, S. Bonhommeau, T. Kachel, H. A. Dürr, J. Werner, G. Behr, A. Koitzsch, R. Hübel, S. Leger, R. Schönfelder, et al., *Phys. Rev. B* 78, 220502 (2008).
- [189] W. L. Yang, A. P. Sorini, C.-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, et al., *Phys. Rev. B* 80, 014508 (2009).
- [190] L. Ortenzi, E. Cappelluti, L. Benfatto y L. Pietronero, *Phys. Rev. Lett.* 103, 046404 (2009).
- [191] M. Daghofer, A. Nicholson, A. Moreo y E. Dagotto, *Phys. Rev. B* 81, 014511 (2010).
- [192] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, et al *Phys. Rev. Lett.* 101, 087004 (2008).
- [193] L. Craco, M. S. Laad y S. Leoni, *Phys. Rev. B* 84, 224520 (2011).
- [194] D. H. Lu, M. Yi, S. -K Mo, et al., *Physica C* 469, 452 (2009).
- [195] Xiang Hu, C. S. Ting, y Jian-Xin Zhu, *Phys. Rev. B* 80, 014523 (2009).
- [196] L. M. Roth, *Phys. Rev.* 184, 451 (1969).
- [197] L. Macot y B. Frank, *Phys. Rev. B* 41, 4469 (1990).

- [198] E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, N. A. Skorikov, Yu. A. Izyumov, L. D. Finkelstein, R. H. Li, y X. H. Chen, *Phys. Rev. B* 78, 220503(R) (2008).
- [199] Haiyun Liu, G. F. Chen, Wentao Zhang, Lin Zhao, Guodong Liu, et al., *Phys. Rev. Lett.* 105, 027001 (2010).
- [200] M. Yi, D. H. Lu, R. Yu, S. C. Riggs, J.-H. Chu, et al., *Phys. Rev. Lett.* 110, 067003 (2013).
- [201] Y. Sekiba, T. Sato, K. Nakayama, K. Terashima, P. Richard, et al., *New Journal of Physics* 11, 025020 (2009).
- [202] (Neupane 2011) M. Neupane, P. Richard, Y.-M. Xu, K. Nakayama, T. Sato, et al., *Phys. Rev. B* 83, 094522 (2011).
- [203] S. Thirupathaiah, PhD Thesis in Physics, Technical University of Berlin (2011).
- [204] Lei Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I.I. Mazin, L. Shan, C. Ren, y H-H Wen, *Phys. Rev. B* 80, 140508 (R) (2009).
- [205] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, et al., *Europhys. Lett.* 83, 47001 (2008).
- [206] K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, Z.-A. Xu, H. Ding, y T. Takahashi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 7330 (2009).
- [207] S. de Jong, Y. Huang, R. Huisman, F. Massee, et al., *Phys. Rev. B.* 79, 115125 (2009).
- [208] J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathaiah, et al., *Phys. Rev. B* 89, 220506(R) (2014).
- [209] S. Thirupathaiah, D. V. Evtushinsky, J. Maletz, et al., *Phys. Rev. B.* 86, 214508 (2012).
- [210] D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, L. Harnagea, et al., *Phys. Rev. B.* 87, 094501 (2013).
- [211] Bo Zhou, Yan Zhang, Le-Xian Yang, et al., *Phys. Rev. B.* 81, 155124 (2010).
- [212] Chang Liu, A.D. Palczewski, R.S. Dhaka et al., *Phys. Rev. B.* 84, 020509 (2011).
- [213] S.T. Cui, S.Y. Zhu, A.F. Wang et al., *Phys. Rev. B.* 86, 155143 (2012).
- [214] Sebastian Schmitt, *Phys. Rev. B.* 82, 155126 (2010).
- [215] V. Yu Irkhin y A. A. Katanin, *Phys. Rev. B.* 64, 205105 (2001).

- [216] S.D. Das, M.S. Laad, L. Craco et al., *Phys. Rev. B* 92, 155112 (2015).
- [217] Rong Yu, Jian-Xin Zhu y Qimiao Si, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 17, 65 (2013).
- [218] L. Craco, M. S. Laad y S. Leoni, *Europhys. Lett.* 91, 27001 (2010).
- [219] L. Craco, y S. Leoni, *Europhys. Lett.* 92, 67003 (2010).
- [220] J. Vučičević, D. Tanasković, M. J. Rozenberg y V. Dobrosavljević, *Phys. Rev. Lett.* 114, 246402 (2015).
- [221] P. Werner, M. Casula, T. Miyake, *et al.* *Nature Physics* 8, 331 (2012).
- [222] P. Werner, E. Gull, M. Troyer y A. J. Millis, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 92, 075136 (2008).
- [223] L. Fanfarillo, y E. Bascones, *Phys. Rev. B* 92, 075136 (2015).
- [224] D. Yazici, et al., *Physica C* (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.025>
- [225] J. P. Hague, *J. Phys. Condens. Matter* 17, 1387 (2005).
- [226] K. Yamada, *Electron Correlation in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [227] Z. R. Ye, et al., *Phys. Rev. B* 90 045116 (2014).
- [228] (Zeng 2014) L. K. Zeng, et al., *Phys. Rev. B* 90, 054512 (2014).
- [229] X. B. Wang, et al., *Phys. Rev. B* 90, 054507 (2014).
- [230] Xiang Hu, C. S. Ting, y Jian-Xin Zhu, *Phys. Rev. B*, 80 014523 (2009).
- [231] M. Aichhorn, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 82 064504 (2010).
- [232] L. Craco, S. Leoni, *Materials Research Express*, 1 036001 (2014).
- [233] L. Craco, M. S. Laad, y S. Leoni, *J. of Phys.: Conf. Series*, 487 12017 (2014).
- [234] I. Leonov, S. L. Skornyakov, V.I. Anisimov, y D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 115 106402 (2015).
- [235] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12 570 (1957).
- [236] R. B. Stinchcombe, "Kubo and Zubarev formulations of response theory", in: *Nato Advanced Study Inst. Series, Series B: Physics, Vol. 35*, Plenum Press (1978).

- [237] G. Mahan, *Many-Particle Physics*, Third Edition (Plenum). & Sons. Inc., 2005).
- [238] P. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [239] R. A. Smith, *Semiconductors* (Cambridge University, Cambridge, England, 1978).
- [240] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics) 1st Ed. Reprinted (2010).
- [241] D. J. Chadi y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 8 5747 (1973).
- [242] S. L. Cunningham *Phys. Rev. B*, 10 4988 (1974).
- [243] R. Khasanov *et al.*, *New J. Phys.*, 12 073024 (2010).
- [244] T. M. McQueen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 103 057002 (2009).
- [245] J. D. Querales Flores, C.I. Ventura, R. A. Barrio y J. D. Fuhr. *Inclusion of non-substitutional complex defects in electronic structure calculations: Electronic properties of $Ge_{1-x}Sn_x$ alloys*".En preparación (2015).
- [246] Y. Murayama, *Mesoscopic Systems: Fundamental and Applications*, Wiley-VCH Verlag Berlin (2001). Appendix G.

Anexos: Difusión de resultados de la tesis

Parte I:

1) “*Non-substitutional Sn Defects in $Ge_{1-x}Sn_x$ alloys for Opto- and Nanoelectronic*” R. A. Barrio, **J. D. Querales Flores**, J. D. Fuhr and C. I. Ventura J. of Superc. and Novel Magn. 26, 2213-2217 (2013). Ver Anexo I.

2) “*Electronic structure of $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ ternary alloys for multijunction solar cells*” C.I. Ventura, **J. D. Querales Flores**, J.D. Fuhr y R.A. Barrio. Prog. Photovolt: Res. Appl. 23, 112–118 (2015). Ver Anexo II.

3) “*The two gap transitions in $Ge_{1-x}Sn_x$: effect of non-substitutional complex defects*” **J. D. Querales Flores**, C.I. Ventura, R. A. Barrio y J. D. Fuhr, arXiv:cond-mat: 1603.04802v1. Manuscrito enviado para su publicación a Journal of Applied Physics (ver Anexo III). Además, los resultados de este trabajo fueron presentados parcialmente en:

- “Inclusion of non-substitutional defects in electronic structure calculations: application to $Ge_{1-x}Sn_x$ ”. 16th International Conference: Recent Progress in Many-Body Theories, San Carlos de Bariloche - Argentina 28 Nov. - 2 Dic. 2011.
- “Inclusion of non-substitutional defects in electronic structure calculations: application to $Ge_{1-x}Sn_x$ ”. 97° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina, Villa Carlos Paz, Córdoba - Argentina, Septiembre 2012.
- “Two transitions in the fundamental band gap of $Ge_{1-x}Sn_x$ binary alloys”. 98° Reunión Nacional de la Asociación de Física Argentina Bariloche - Argentina, Septiembre 2013.
- “The two gap transitions in $Ge_{1-x}Sn_x$: effect of non-substitutional complex defects”. Gordon Research Conference ”Defects in Semiconductors”. Bentley University, Waltham, Boston, MA, U.S.A. 3 - 8 Agosto 2014.

Parte II:

4) “*Temperature and doping dependence of normal state spectral properties in a two-orbital model for ferropnictides*” **J. D. Querales Flores**, C. I. Ventura, R. Citro and J. J. Rodríguez-Núñez, *Physics Letters A* 380, 1648 (2016) (ver Anexo IV). Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

- “Temperature and doping dependence of the electronic structure of ferropnictides”. Workshop on Quantum Criticality in Correlated Materials and Model Systems. International Institute of Physics, Natal/RN - Brasil 21 Julio - 1 Agosto 2014.

5) “*Normal state electronic properties of $LaO_{1-x}F_xBiS_2$ superconductors*” **J. D. Querales Flores**, C. I. Ventura, R. Citro and J. J. Rodríguez-Núñez, *Physica B* 488, 32 (2016) (ver Anexo V).

6) “*Normal state magnetotransport properties of β -FeSe superconductors*” **J. D. Querales Flores**, M. L. Amigó, G. Nieva and C. I. Ventura. *Europhys. Lett.*, 113, 17005 (2016). Ver Anexo VI.