

6.4. Compuestos con $n=2$: KLaNb_2O_7 , $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$

Una vez elaborado el modelo sencillo para entender la dispersión de bandas en un sistema de octaedros ideales y establecida la validez del sistema de cálculo, podemos proceder al estudio de sistemas reales utilizando los parámetros cristalográficos determinados experimentalmente. Para ilustrar los distintos factores que pueden modificar la dispersión de las bandas respecto al modelo ideal se han escogido cuatro óxidos laminares de doble capa perovskita. En la figura 6.17 se presenta la estructura de los cuatro compuestos y en la tabla 6.5 se resumen los parámetros más representativos para entender la estructura de cada uno de ellos.

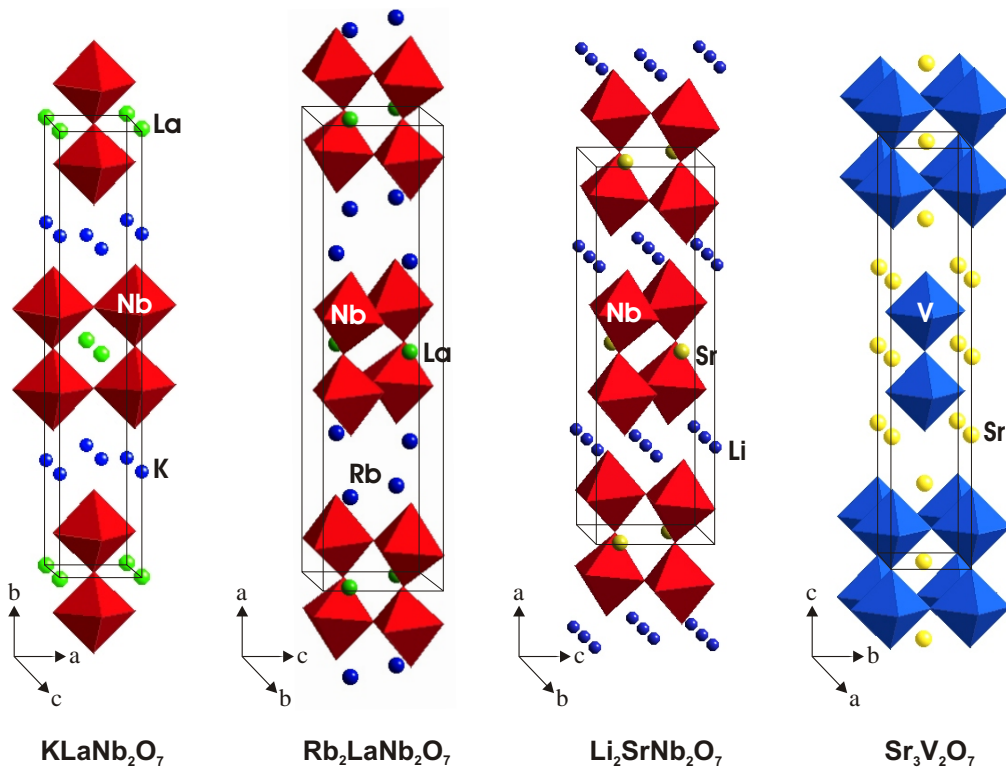


Figura 6.17. Estructura de las fases $n=2$ estudiadas. Los átomos de oxígeno se sitúan en los vértices de los octaedros.

Tabla 6.5. Parámetros representativos de los óxidos de doble capa perovskita estudiados.

Compuesto	KLaNb_2O_7	$\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$
Parámetro a (Å)	3.9060(1)	22.30955(9)	18.0071(5)	3.8331(7)
Parámetro b (Å)	21.6030(7)	5.69748(10)	5.5979(3)	3.8331(7)
Parámetro c (Å)	3.8879(1)	5.69365(10)	5.5920(3)	20.2459(6)
Grupo de espacio	C222	Cmcm	Cmcm	I4/mmm
Z	2	4	4	2
Estructura	D-J	D-J	D-J	R-P
Dist. M- O_{ap} (Å) ^(a)	1.695-2.255	1.842-2.110	1.864-2.082	1.87-1.97
Ángulo O_{ap} -M- O_{ap}	180°	175.1°	178.7°	180°
Referencia	[34]	[240]	[238]	[211]

(a) Dist. M- O_{ap} : recoge el valor de la distancia menor y mayor entre el metal central y los oxígenos apicales.

Las razones por las que hemos escogido estos compuestos son las siguientes. Primero, la comparación entre KLaNb_2O_7 y $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ nos permitirá ver el efecto de una fuerte distorsión apical. Segundo, los compuestos $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ nos permitirán considerar dos casos reales con distintas ocupaciones electrónicas ($d^{0.5}$ y d^1) y diferentes distorsiones octaédricas. Tercero, al tener los dos últimos compuestos los niveles t_{2g} parcialmente ocupados sin necesidad de intercalación, la determinación de la superficie de Fermi tiene un interés evidente. Cuarto, la fase KLaNb_2O_7 exhibe comportamiento metálico después de la intercalación. Por lo tanto, su estudio nos permitirá discutir la naturaleza de los estados responsables de la conductividad.

6.4.1. KLaNb_2O_7

En primer lugar analizaremos la estructura de bandas del KLaNb_2O_7 . Experimentalmente se ha observado comportamiento metálico para esta fase al ser intercalada con litio [2], por lo que parece interesante analizar la naturaleza de las bandas que recibirán los electrones durante el proceso de intercalación. Como hemos comentado, existe un trabajo sobre la estructura electrónica del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ [224] que pretende justificar las propiedades físicas del KLaNb_2O_7 .

Este compuesto de doble capa es el que tiene la mayor distorsión octaédrica apical de las reseñadas en la tabla 6.5 ($d_{\text{Nb}-\text{O}_{ap}} = 1.695\text{-}2.255$ Å). Por lo tanto, según el

modelo sencillo que hemos elaborado esperaríamos una gran desestabilización de las bandas d_{xz}^+/d_{yz}^+ , porque la interacción antienlazante de los correspondientes orbitales d con los orbitales p de los oxígenos apicales (no puente) se ve favorecida al disminuir la distancia Nb-O_{ap}. Consecuentemente la zona más baja de la estructura de bandas del bloque t_{2g} debe estar formada básicamente por las bandas bidimensionales d_{xy}^+/d_{xy}^- .

Debido a que el potasio se encuentra en una posición 4g, tiene una ocupación fraccionaria de 0.5 para la estequiometría KLaNb₂O₇ (Z= 2) [34]. Para llevar a cabo el cálculo hemos tenido que fijar dos de estas posiciones. La figura 6.18 muestra un esquema de la estructura de este compuesto en el que se indican los átomos de potasio utilizados con ocupación 1. Como veremos a lo largo del estudio de distintos compuestos, el efecto de los cationes (posición A de la perovskita) en la zona de la estructura de bandas que nos concierne (orbitales t_{2g}) no juega ningún papel relevante y el error que cometemos al fijar estas posiciones atómicas es insignificante.

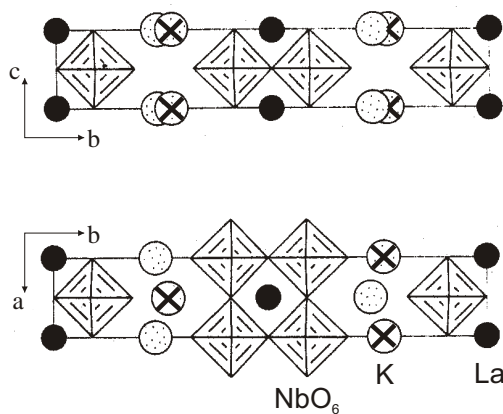


Figura 6.18. Estructura cristalina del KLaNb₂O₇. Se señalan con una cruz las dos posiciones atómicas que no se han tenido en cuenta para el estudio [256].

La figura 6.19 muestra la estructura de bandas calculada para el KLaNb₂O₇. Mediante líneas discontinuas se indican los niveles de Fermi para distintas configuraciones electrónicas. Se puede apreciar un aspecto muy “limpio” en la zona de baja energía, debido a la desestabilización de las bandas unidimensionales. En este sistema tan distorsionado, para cualquier configuración electrónica razonable obtenida mediante intercalación de litio sólo se llenarían las bandas bidimensionales. Incluso

para una configuración d^1 se siguen llenando únicamente las bandas $2D$. Esta configuración equivale a un dopaje de dos átomos de litio por fórmula unidad, grado de intercalación mucho mayor que el se obtiene experimentalmente para este tipo de fases [216].

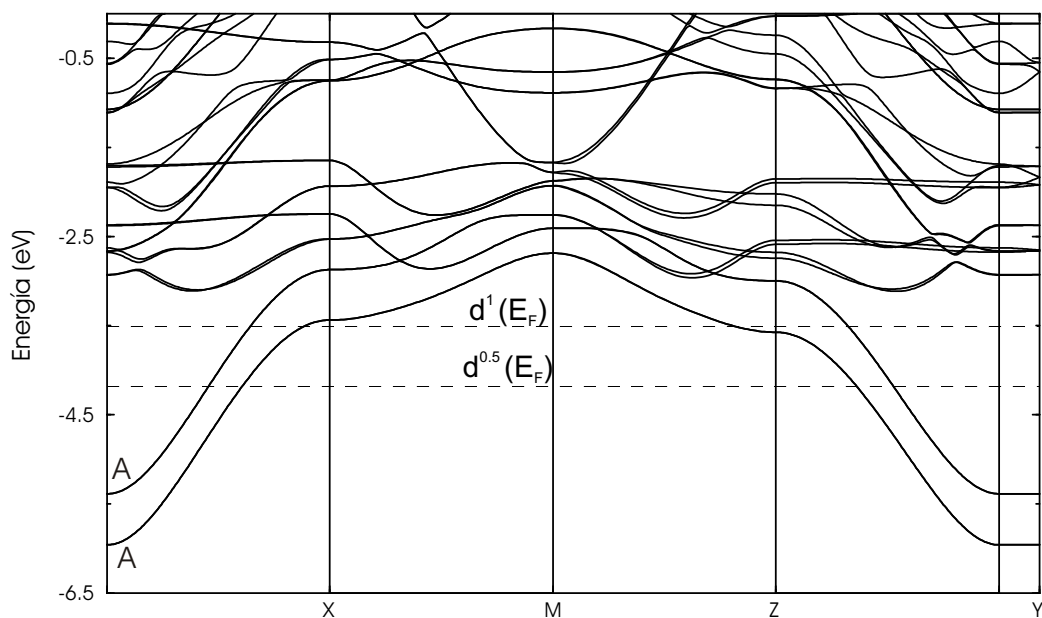


Figura 6.19. Estructura de bandas calculada para el KLaNb_2O_7 . $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (1/2, 0, 1/2)$, $Z = (0, 0, 1/2)$, $Y = (0, 1/2, 0)$. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi (E_F) para configuraciones electrónicas $d^{0.5}$ y d^1 .

En realidad cada una de las bandas $2D$ que observamos en la figura 6.19 (indicadas con una A), son dos bandas solapadas. La celda unidad contiene cuatro niobios de dos doble capas distintas, que dan lugar a cuatro bandas d_{xy} (dos por doble capa). La degeneración de los orbitales d_{xy}^+ (o d_{xy}^-) es debida a la interacción nula entre las dobles capas de octaedros, Nb_2O_7 . Podemos confirmar que esta interacción es menospresciable porque las bandas son totalmente planas a lo largo de la dirección de apilamiento de las capas (Γ - Y). Este resultado nos indica que sólo son importantes las interacciones dentro de las capas M_2O_7 y por lo tanto, para el problema que estamos tratando, es indiferente tener una estructura tipo Dion-Jacobson o Ruddlesden-Popper para determinar las propiedades de transporte de

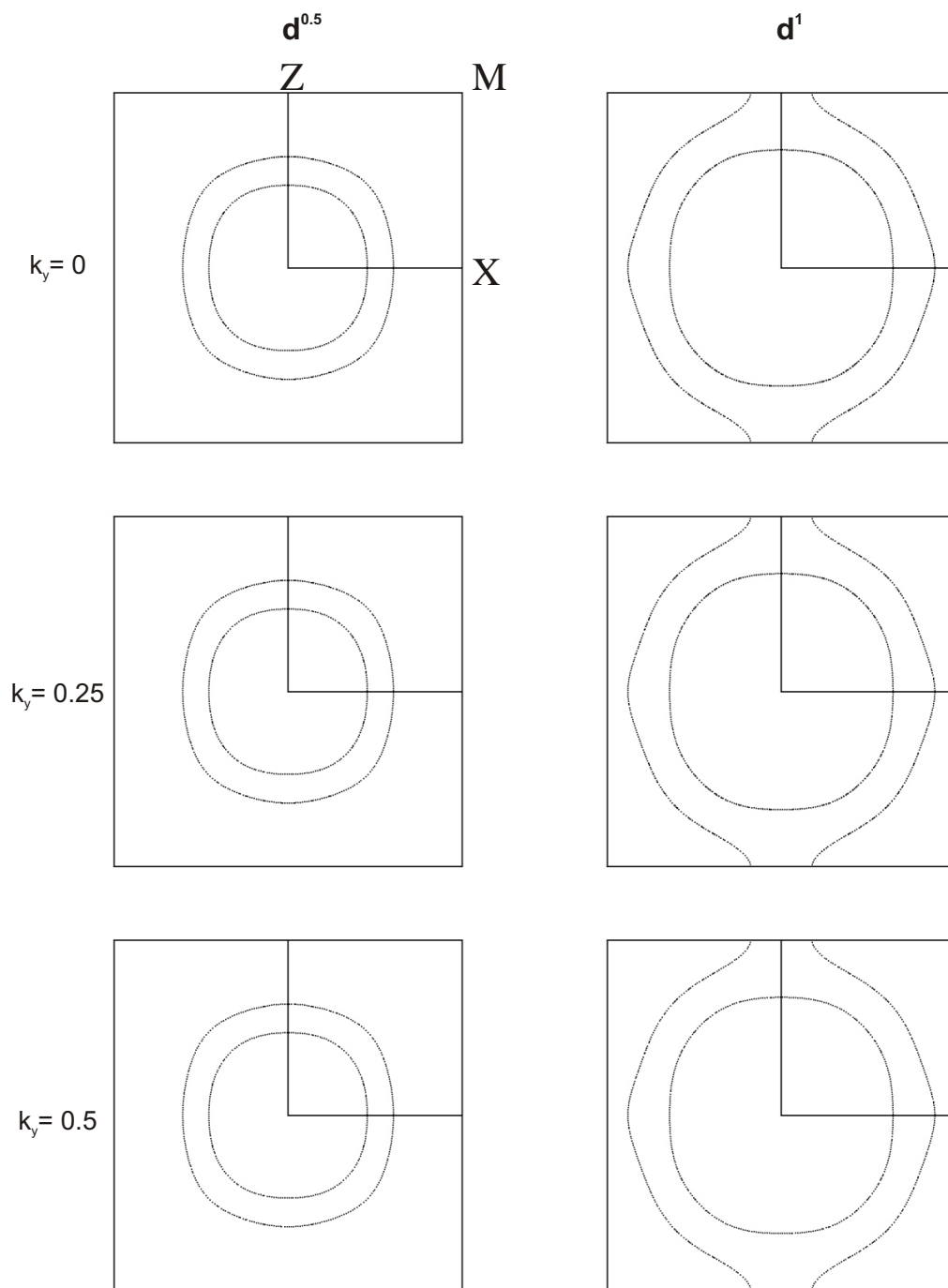


Figura 6.20. Superficie de Fermi del KLaNb_2O_7 calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -Y de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.5}$ y d^1 .

estos compuestos con configuraciones electrónicas d^0-d^1 .

La superficie de Fermi calculada para una configuración electrónica $d^{0.5}$ es claramente bidimensional (Fig. 6.20). Está formada por la superposición de dos pares de círculos cerrados concéntricos característicos de los dos pares de bandas bidimensionales d_{xy}^+ y d_{xy}^- . Incluso para configuraciones electrónicas próximas a d^1 la superficie de Fermi presenta la misma topología. Al aumentar el número de electrones que ocupan las dos bandas, el área de las secciones circulares aumenta ya que el área de estas secciones aumenta con el número de electrones. En el caso de d^1 alrededor del punto Z las secciones tocan este punto y formalmente la contribución externa es *strictu sensu* abierta, aunque físicamente nos describe un sistema bidimensional. Debido a la gran distorsión que presentan los octaedros de NbO_6 , el KLaNb_2O_7 se comportará como un metal puramente bidimensional para cualquier grado de dopaje.

La mayor diferencia entre los compuestos de la familia ALaNb_2O_7 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) se encuentra en la variación de los parámetros de celda, que implican distinta separación de los bloques Nb_2O_7 , pero conservando prácticamente el mismo entorno octaédrico, como hemos resumido en la tabla 6.1 [34]. Hemos visto que la interacción entre capas de Nb_2O_7 es nula y por lo tanto la estructura de bandas depende únicamente del entorno octaédrico que presentan los NbO_6 , de forma que el análisis realizado para el KLaNb_2O_7 sería válido también para los compuestos de litio y sodio, para los que también esperaríamos obtener metales puramente bidimensionales por intercalación.

6.4.2. $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$

El segundo compuesto que analizaremos es el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ en el que debido a la coexistencia de los dos cationes rubidio y un lantano, el metal de transición presenta un estado de oxidación formal +4.5, que corresponde con una configuración electrónica $d^{0.5}$. Consecuentemente en este caso analizaremos la estructura electrónica de este compuesto sin ser necesario el uso del modelo de banda rígida porque directamente nos ofrece una configuración d^0-d^1 .

En la figura 6.21 se muestra la estructura de bandas correspondiente a este compuesto en la que se indica el nivel de Fermi real del sistema mediante una línea discontinua. Aunque este compuesto presenta un grado de distorsión menor que el

KLaNb_2O_7 , al igual que en el caso anterior el nivel de Fermi sólo corta las bandas bidimensionales correspondientes a los orbitales cristalinos d_{xy} . Para la configuración electrónica del sistema ($d^{0.5}$) aún no llenamos las bandas unidimensionales, contrariamente a lo que pasaba para el cálculo idealizado para el $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$. Es decir, aunque la distorsión octaédrica en este compuesto es menor que en el compuesto anterior, ésta provoca una clara desestabilización de estas bandas. Debemos notar

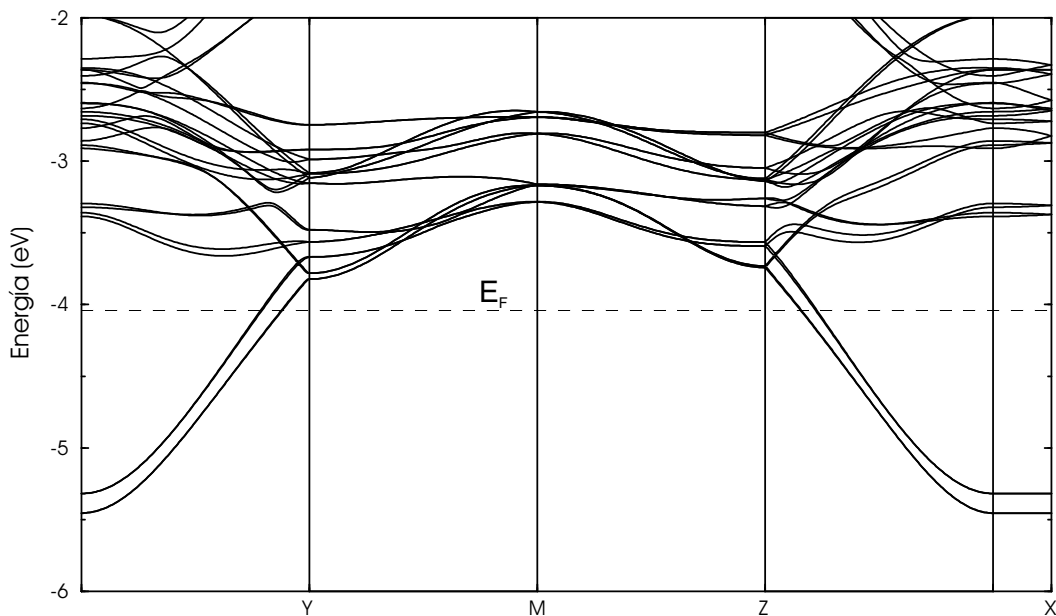


Figura 6.21. Estructura de bandas calculada para el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $M = (0, 1/2, 1/2)$, $Z = (0, 0, 1/2)$, $X = (1/2, 0, 0)$. La línea discontinua indica el nivel de Fermi (E_F) real de este compuesto.

que si comparamos esta estructura de bandas con la que habíamos obtenido para el $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ con una estructura altamente idealizada, ésta parece ser muy distinta. Ello no es así en realidad. Lo que ocurre es que los ejes de celda utilizados en el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, b y c , están definidos como las diagonales de la celda perovskita ($\sqrt{a_p}$), mientras que en el caso idealizado ($\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$) se definen como a_p (ejes a y b). Al desplazarnos a lo largo de las direcciones $\Gamma \rightarrow Y$ y $\Gamma \rightarrow Z$ en el cálculo para el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, no nos estamos moviendo en las direcciones que corresponden a las que hemos utilizado en el modelo cualitativo. Deberíamos desplazarnos en las

direcciones diagonales de la celda para encontrar la dispersión de bandas con la que estamos más familiarizados. Por otro lado debido a las distorsiones octaédricas, la celda unidad de la doble capa contiene cuatro octaedros y no dos. Ello hace que las bandas sean aparentemente muy distintas aunque realmente no es así. Al aumentar el volumen de la celda unidad disminuye el volumen de la celda en el espacio recíproco y por lo tanto el volumen de la zona de Brillouin. Esto implica el plegamiento de las bandas ya que la zona de Brillouin reducida debe contener la misma información que la zona de Brillouin mayor. En la figura 6.22 ilustramos este hecho para el caso de un sistema unidimensional en el que la celda unidad en el espacio real se dobla [252].

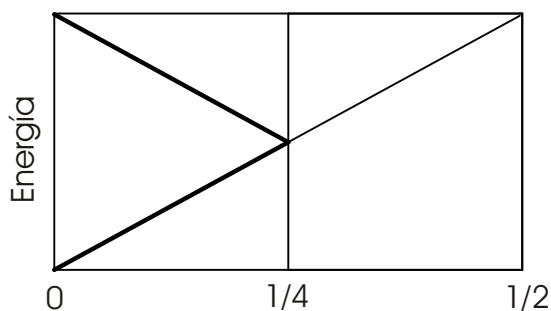


Figura 6.22. Plegamiento de una banda unidimensional al doblarse la celda unidad

Dejando de lado estos aspectos puramente formales volvemos a observar separación entre las bandas correspondientes a los orbitales d_{xy}^+ y d_{xy}^- , que no puede ser debida a la distorsión local de los octaedros porque también se había observado en el cálculo idealizado ($\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$). Esta separación es debida al pequeño solapamiento que experimentan estos orbitales con los orbitales de polarización de los oxígenos apicales puente. En el modelo sencillo habíamos considerado que la interacción era despreciable al suponer interacciones entre orbitales de simetría δ (d_{xy}) y orbitales p puros, pero en el cálculo hemos añadido orbitales de polarización d para describir mejor la simetría local del oxígeno. De todas maneras, esta interacción es del orden de $\frac{1}{24}$ de la dispersión total de las bandas d_{xy} y es un efecto pequeño. Sin embargo es un efecto que podría observarse en un estudio de fotoemisión de este sólido. Esta separación representa la energía de interacción entre las dos subcapas

de octaedros de la doble capa. Como debido a la distorsión octaédrica los únicos orbitales t_{2g} relevantes son los d_{xy} , en el modelo cualitativo diríamos que las dos subcapas se comportan independientemente. Vemos mediante el cálculo DFT que en realidad hay una pequeña interacción. Notemos finalmente que en la estructura de bandas de la figura 6.21, en realidad cada banda es la superposición de dos bandas ya que la celda unidad contiene dos capas pero como en todos los casos anteriores, la interacción entre capas es nula.

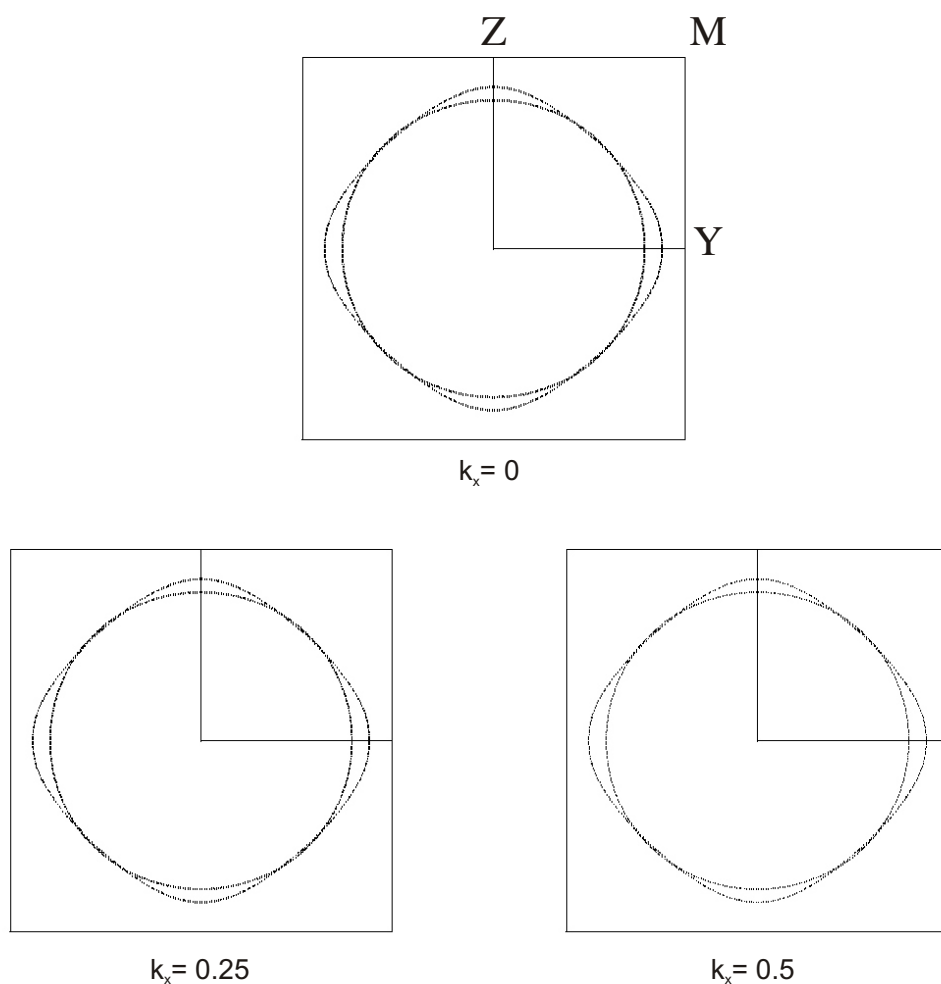


Figura 6.23. Superficie de Fermi del $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -X de la zona de Brillouin.

Debido a que el nivel de Fermi sólo corta bandas bidimensionales, la superficie de Fermi (Fig. 6.23) está compuesta por circunferencias cerradas concéntricas. En la literatura no encontramos medidas de conductividad para este compuesto pero el análisis realizado nos indica que debería ser metálico ya que la dispersión de las bandas parcialmente ocupadas es del mismo orden que las del compuesto KLaNb_2O_7 que es metálico después de intercalación. De acuerdo con la superficie de Fermi calculada, debería ser un metal bidimensional con conductividad isotrópica en el plano bc y por lo tanto tendría que mantener sus propiedades metálicas a baja temperatura. Notemos que las mismas conclusiones a las que hemos llegado al analizar la estructura de bandas podríamos haberlas derivado del análisis de las superficies de Fermi de la figura 6.23. Las secciones de las superficies de Fermi no varían. Ello prueba que estas superficies de Fermi son en realidad cilindros de sección constante y por lo tanto, las interacciones entre capas son nulas (es por ello que en realidad cada círculo de la superficie de Fermi son en realidad dos círculos superpuestos, uno para cada doble capa). Si las dos capas de la doble capa fueran estrictamente independientes, las dos secciones serían idénticas (en este caso, cada círculo sería la superposición de cuatro círculos). La pequeña diferencia entre las dos secciones nos indica que la interacción entre las dos capas de la doble capa es pequeña.

En consecuencia, el compuesto $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ podría ser objeto de estudios físicos muy interesantes dado el interés en este tipo de fases. En primer lugar sería importante establecer su carácter metálico. La ausencia de desorden que presentan los compuestos de intercalación le hacen un sistema ideal para estudiar si la ausencia de superconductividad en los compuestos con doble capa estudiados hasta el presente es una propiedad intrínseca de la doble capa o si es debido al desorden en la zona intercapa. En segundo lugar permitiría determinar el grado de interacción entre las subcapas de la doble capa, que de acuerdo con nuestros cálculos es muy pequeña.

6.4.3. $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$

Para continuar con el estudio de las fases $n=2$ de niobio, analizaremos uno de los compuestos con menor grado de distorsión que hemos encontrado en la literatura, el $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$. De todas maneras, tal como puede apreciarse en la tabla 6.5 la distorsión apical sólo es un poco menor que en el compuesto anterior. La estruc-

tura de bandas se presenta en la figura 6.24. Al igual que en el caso anterior, los ejes de la celda unidad corresponden a las direcciones $\sqrt{a_p}$ de la celda perovskita (ejes b y c) y es más difícil reconocer las bandas unidimensionales de los orbitales cristalinos d_{xz}/d_{yz} . Para facilitar el análisis, las bandas bidimensionales se indican con una A y las unidimensionales con una B . Según el modelo sencillo, al irnos acercando al entorno de un octaedro regular para el átomo de niobio, esperaríamos tener bandas $1D$ más bajas en energía (comparar figuras 6.12 y 6.13). En este caso, contrariamente a lo que habíamos observado para el KLaNb_2O_7 y el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, para configuraciones $d^{0.5}$ empezamos a cortar las bandas unidimensionales. Para tener esta configuración electrónica debemos intercalar un metal alcalino por fórmula unidad ($\text{A}_x\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$; $x = 1$). Para grados de intercalación inferiores a 0.5 sólo cortamos las bandas $2D$.

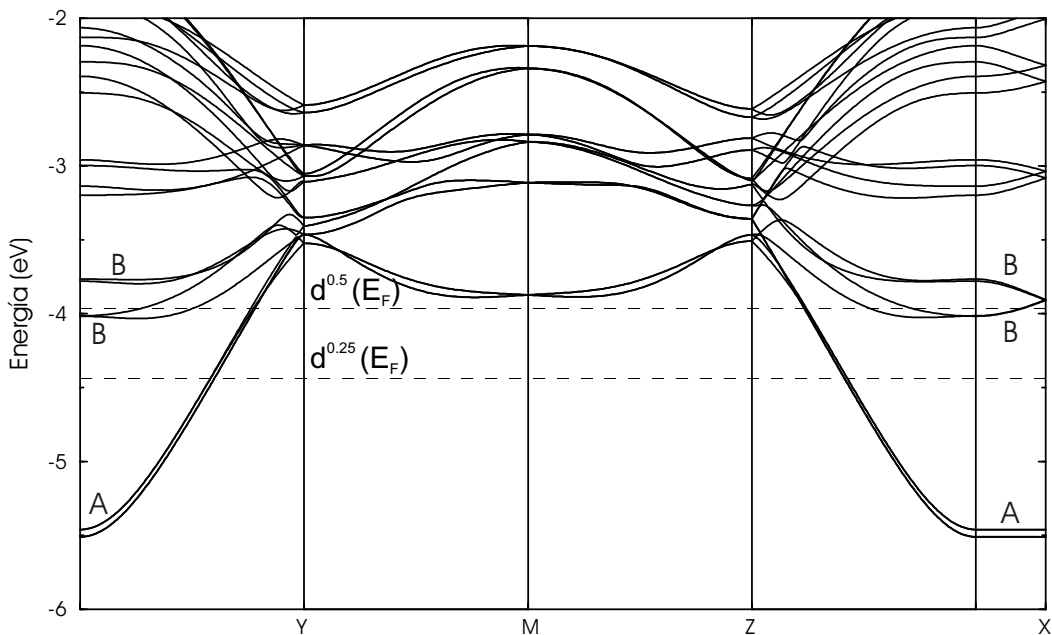


Figura 6.24. Estructura de bandas calculada para el $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $M = (0, 1/2, 1/2)$, $Z = (0, 0, 1/2)$, $X = (1/2, 0, 0)$. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi (E_F) para configuraciones electrónicas $d^{0.25}$ y $d^{0.5}$.

Comparando las estructuras de bandas de las figuras 6.19 (KLaNb_2O_7), 6.21 ($\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$) y 6.24 ($\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$) es patente el efecto de la distorsión apical.

Mientras que en el caso de KLaNb_2O_7 , con fuerte distorsión apical, para una ocupación correspondiente a $d^{0.5}$ las bandas $1D$ son de energía muy superior, para el $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, en el que la distorsión es menor, están ya muy cerca, y en el $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$, con distorsión apical sólo un poco menor, las bandas $1D$ ya son de energía suficientemente baja para contribuir a la superficie de Fermi.

El “gap” de van der Waals que presenta este compuesto entre las dobles capas es menor que en los materiales analizados anteriormente. Ello no tiene ninguna consecuencia para las bandas $2D$ ya que tienen contribuciones muy pequeñas de los oxígenos apicales externos. Sin embargo sí tiene consecuencias para las bandas $1D$. En este caso la contribución de estos oxígenos es importante y pueden dar lugar a interacciones intercapas débiles pero no nulas. Esto tiene lugar en el caso del $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ como puede verse en la figura 6.24. Mientras las bandas $2D$ (las marcadas A) no presentan ninguna dispersión a lo largo de $\Gamma \rightarrow X$, si la presentan las bandas $1D$ (las marcadas B).

Las superficies de Fermi para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ - X de la zona de Brillouin se recogen en la figura 6.25. Para configuraciones electrónicas menores a $d^{0.5}$ tenemos un metal bidimensional con conductividad isotrópica en el plano perpendicular al empaquetamiento de las capas (yz en este caso), debido a que la superficie de Fermi está formada por la superposición de circunferencias concéntricas cerradas procedentes de los orbitales d_{xy} , como se muestra para una configuración electrónica de $d^{0.25}$. En este caso hay muy poca diferencia entre las bandas d_{xy}^+ y d_{xy}^- porque las superficies (circunferencias) son prácticamente degeneradas (del mismo radio). Desde un punto de vista físico, esto nos indica que en este caso, mientras sólo se ocupen las bandas $2D$, los electrones de las dos subcapas de la doble capa se comportan como si fueran independientes.

Cuando aumentamos el número de electrones del sistema empezamos a llenar las bandas unidimensionales. Para $d^{0.5}$ comienzan a aparecer las contribuciones de estas bandas en la superficie de Fermi como contribuciones cerradas menores que las $2D$, que desaparecen al aumentar k_x . De hecho, la superficie de Fermi que obtenemos al cortar estas bandas unidimensionales no ideales por la parte más baja tiene carácter tridimensional $3D$. Aunque ellos puede parecer extraño, es un problema bien conocido. Alrededor del punto Γ , para ocupaciones no muy grandes, excepto en el

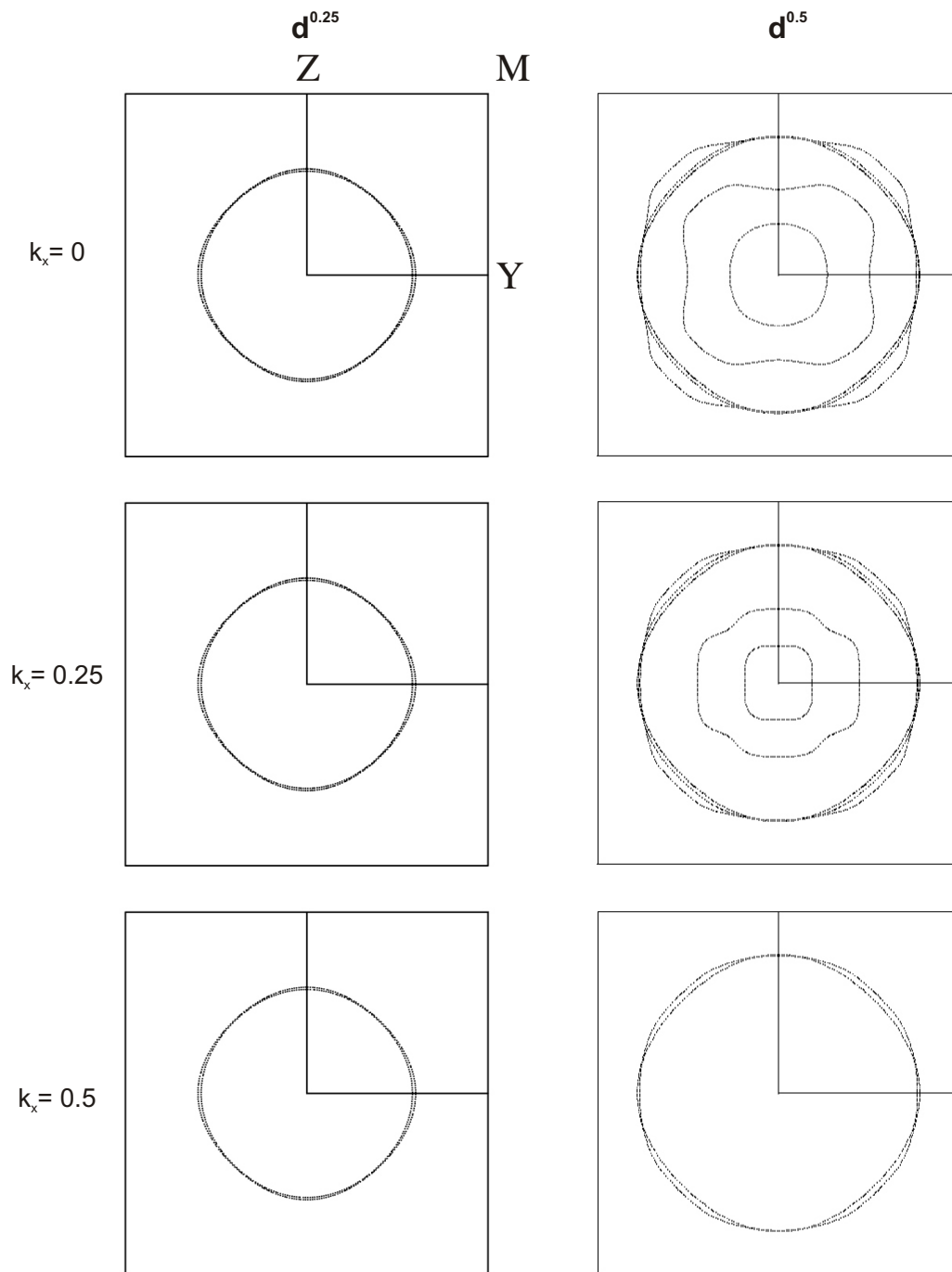


Figura 6.25. Superficie de Fermi del $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -X y para configuraciones electrónicas $d^{0.25}$ y $d^{0.5}$.

caso de bandas $1D$ ideales, la superficie de Fermi es siempre una superficie cerrada. Aunque en este caso parezca que la ocupación de las bandas $1D$ es considerable, esta ocupación es mucho menor debido al plegamiento de la zona de Brillouin. También debemos notar que aunque las distorsiones apicales son menores, en este caso las distorsiones angulares son tales que el plano de los oxígenos ecuatoriales es muy irregular, lo que lleva a una cierta interacción entre los orbitales d_{xz} e d_{yz} con los d_{xy} . Los dos factores hacen que el carácter $1D$ de las bandas d_{xz}/d_{yz} , aparezca en realidad como carácter $3D$ en la superficie de Fermi. El carácter $1D$ sólo aparece para ocupaciones mayores, tal como hemos verificado variando el nivel de Fermi.

Por lo tanto, dependiendo del número de electrones d de nuestro sistema podemos encontrarnos con metales con cierta conductividad en las tres direcciones del espacio. Sería necesario tener un grado de dopaje mayor para poder apreciar el comportamiento unidimensional de estas bandas, pero ello no parece ser posible dados los niveles de dopaje observados en los distintos compuestos con doble capa. Según el análisis realizado, para todas las estructuras laminares con $n=2$ sólo conseguimos llenar las bandas $2D$ porque las $1D$ tienen una energía relativa mucho mayor y su ocupación requiere grados de dopaje muy altos. Para tener un compuesto con coexistencia de componentes bidimensionales y unidimensionales debemos ponernos en la situación más favorable que nos da un entorno octaédrico regular. Sin embargo, en el caso de compuestos con distorsiones apicales relativamente bajas y separaciones entre las dobles capas también bajas, nuestros cálculos indican que podrían observarse efectos tridimensionales debidos a la ocupación de orbitales d_{xz} y d_{yz} .

6.4.4. $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$

El interés del estudio del $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ recae en que por un lado presenta un grado de distorsión mucho menor que los compuestos laminares de niobio [34, 238–240] y, por lo tanto, esperamos tener bandas unidimensionales más estables, y en segundo lugar, es un compuesto en el que el metal tiene una configuración d^1 . Estas son las condiciones ideales para observar claramente la contribución de las bandas $1D$ a la superficie de Fermi. Además, la conductividad de este compuesto ha sido estudiada y presenta comportamiento metálico [211, 212]. En la figura 6.26 se presenta la estructura de bandas calculada para este compuesto. En este caso la celda unidad está

definida por los vectores a y b correspondientes a a_p y se pueden distinguir claramente las bandas bidimensionales (indicadas con una A) y las bandas unidimensionales (B). La forma general de las bandas tiene una excelente concordancia con las del modelo sencillo mostrado en la figura 6.11. Debido al bajo grado de distorsión que presenta el entorno octaédrico del vanadio podemos ver las bandas $1D$ para energías relativamente bajas y por lo tanto el nivel de Fermi de este sistema d^1 corta bandas bidimensionales y unidimensionales.

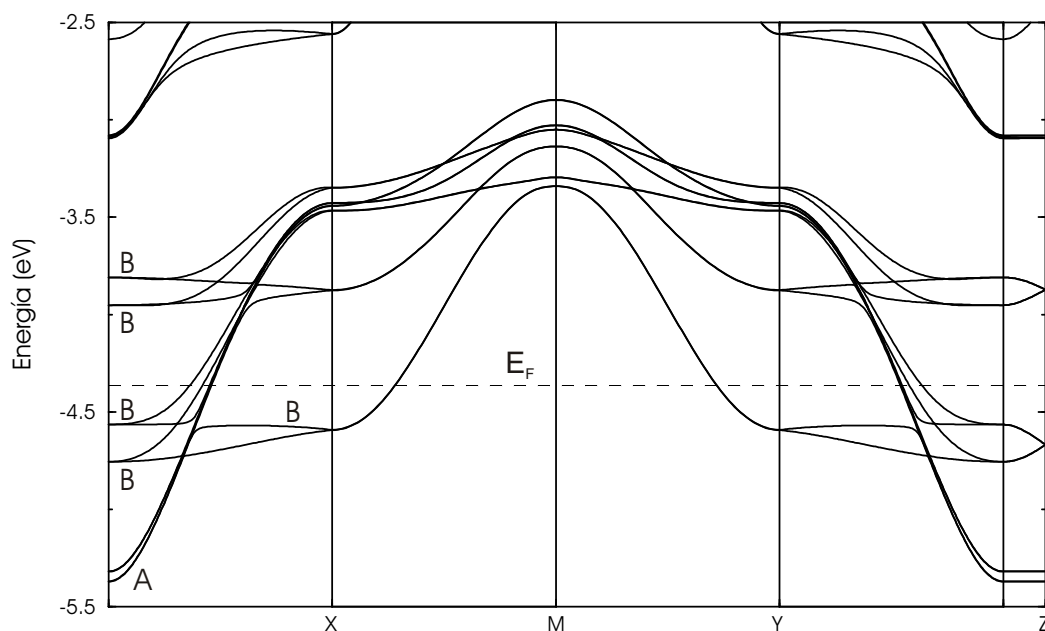


Figura 6.26. Estructura de bandas calculada para el $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (1/2, 1/2, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $Z = (0, 0, 1/2)$. La línea discontinua indica el nivel de Fermi (E_F) real de este compuesto.

En este caso la superficie de Fermi (Fig. 6.27) está formada por la superposición de las contribuciones de dos tipos de bandas: dos circunferencias centradas en Γ provenientes de los orbitales d_{xy} y dos componentes abiertas tipo $1D$ en direcciones perpendiculares, provenientes de los orbitales d_{xz}/d_{yz} (el número de superficies es realmente el doble por el hecho de tener dos unidades $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ por celda). Notemos que si bien las contribuciones cerradas aparecen como prácticamente superpuestas, las dos contribuciones $1D$ siempre se distinguen. Ello es debido a que tal como hemos

comentado antes, las contribuciones $1D$ pueden dar lugar a interacciones intercapas a través de las contribuciones de los oxígenos apicales a estas bandas. De hecho, en la estructura de bandas de la figura 6.27 se aprecia claramente la existencia de una pequeña dispersión de las bandas $1D$ (bandas B) en la dirección intercapa ($\Gamma \rightarrow Z$), mientras que las bandas $2D$ (bandas A) son perfectamente planas. La mezcla entre contribuciones $1D$ ortogonales es muy pequeña debido a que los octaedros son muy regulares (poca distorsión apical y todos los oxígenos ecuatoriales están situados prácticamente en el mismo plano). Es decir, que la contribución de las bandas B a

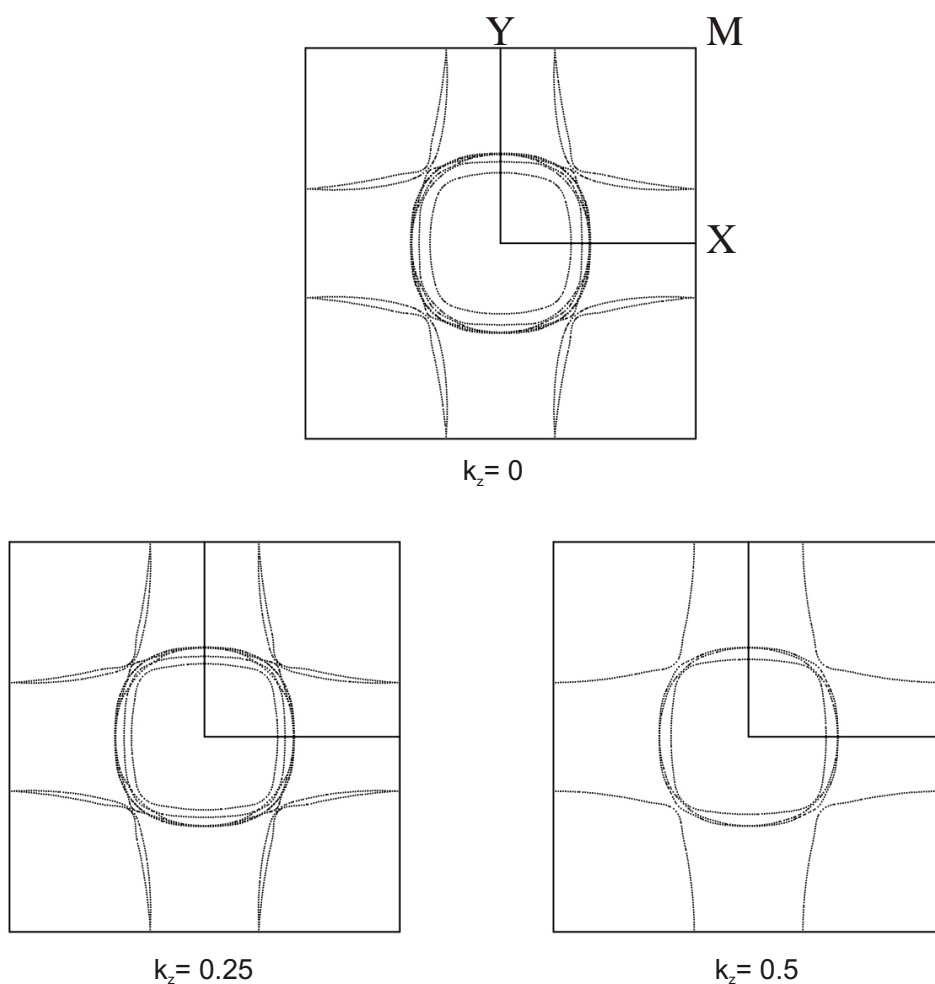


Figura 6.27. Superficie de Fermi del $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ - Z de la zona de Brillouin.

la superficie de Fermi son en realidad cuatro pares de planos ligeramente ondulados, dos de ellos perpendiculares a la dirección a y dos perpendiculares a la dirección b . Por lo tanto, esta superficie de Fermi exhibe el fenómeno de “nesting” asociado a las contribuciones $1D$, de manera que el sistema podría mostrar inestabilidades de la superficie de Fermi a baja temperatura, como *ondas de densidad de carga* (CDW) o *ondas de densidad de spin* (SDW), que destruirían estas partes unidimensionales. De todas formas estas anomalías destruirían únicamente las componentes $1D$ de la superficie de Fermi, de manera que aún esperaríamos comportamiento metálico después de la transición. Sería muy interesante realizar medidas de conductividad en monocristales para ver si a baja temperatura aparecen anomalías que estarían relacionadas con estas inestabilidades.

6.4.5. Conclusiones generales sobre los sistemas con doble capa

Aunque dos de los sistemas examinados en esta sección, $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, tienen las bandas t_{2g} parcialmente ocupadas sin necesidad de adquirir electrones adicionales, nuestro estudio debería tomarse como un experimento computacional encaminado a comprender la correlación entre la estructura y la naturaleza de los estados electrónicos ocupados después de intercalación. Recordemos que hay varias incógnitas en el caso de intercalación de sistemas de este tipo: a) ¿Cuál es el grado de intercalación y por lo tanto de transferencia electrónica? b) ¿Cuáles son las posibles distorsiones inducidas por intercalación?. Con la información que poseemos actualmente puede decirse que: 1) no son de esperar grados de intercalación superiores a los que darían lugar a configuraciones $d^{0.4}$ - $d^{0.5}$ para los metales, y, 2) las distorsiones apicales se reducen un poco con la ocupación de los orbitales t_{2g} [240] pero las variaciones geométricas no deberían tener un efecto importante en la estructura de bandas.

Del conjunto de resultados presentados podemos concluir:

- En el caso de octaedros con distorsión apical fuerte únicamente las bandas $2D$ pueden contribuir a la superficie de Fermi y, por lo tanto, la conductividad sería fuertemente $2D$.
- A medida que la distorsión apical disminuye, las bandas $1D$ pueden tener ma-

yor relevancia en el proceso de conducción. De todas maneras, parece difícil que para niveles de ocupación correspondientes a una situación inferior a $d^{0.5}$ (probablemente el límite superior al que se puede acceder mediante intercalación) estas bandas $1D$ puedan jugar algún papel importante.

- Los aspectos tridimensionales de la estructura (fases de tipo Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson, etc.) no parecen influir en la dispersión de las bandas. Las distorsiones de la doble capa son las que gobiernan la naturaleza de las bandas parcialmente ocupadas. Sin embargo, en el caso de distorsiones apicales no muy importantes, ocupaciones correspondientes a $d^{0.5}$ o algo superiores y espaciados intercapas inferiores a los usuales, podrían observarse efectos $3D$.
- En el caso del KLaNb_2O_7 intercalado, los estados responsables de la conductividad de tipo metálico observado para esta fase son típicamente $2D$. En este caso, los electrones de las dos subcapas de la doble capa exhiben una cierta interacción, aunque débil.
- Estudios de conductividad en monocristal y de fotoemisión para los sólidos $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ y $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ serían muy útiles para comprender mejor las posibles propiedades de transporte de las fases intercaladas con doble capa octaédrica.
- El modelo cualitativo desarrollado permite comprender fácilmente la estructura electrónica de todos los sistemas estudiados.

6.5. Modelo cualitativo para sistemas con triple capa

Siguiendo el mismo tratamiento que hemos desarrollado para el análisis de la estructura electrónica de los compuestos con doble capa (apartado 6.2), podemos predecir la dispersión que tendrá un sistema de triple capa ($n=3$) perovskita (M_3O_{10}). Para un sistema de octaedros ideales, las interacciones de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} dentro de una subcapa de la triple capa serán las mismas que habíamos deducido para un plano de octaedros MO_4 (véase figuras 6.3, 6.4 y 6.5) y sólo debemos considerar la interacción que experimentan los orbitales al unir tres capas de MO_4 para formar M_3O_{10} . Éstas se resumen en la figura 6.28 donde se muestran

las interacciones de los orbitales d_{xz} con los átomos de oxígeno apicales para formar la triple capa. Por simetría los orbitales d_{yz} presentan las mismas combinaciones y, al igual que en el caso anterior, en una primera aproximación podemos considerar nula la interacción entre los orbitales de simetría δ (d_{xy}) con los orbitales p de los oxígenos puente.

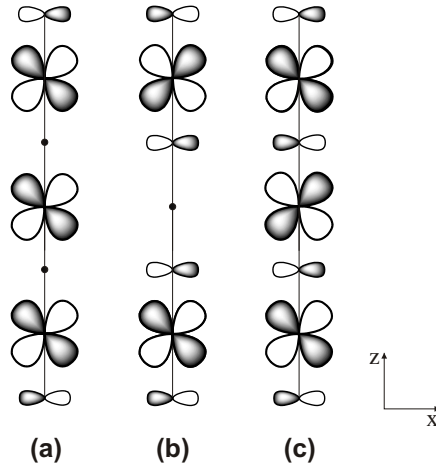


Figura 6.28. Combinaciones posibles de los orbitales d_{xz} con los orbitales p de los oxígenos apicales en el caso de triple capa M_3O_{10} .

Al igual que en los modelos anteriores debemos contabilizar el número de interacciones antienlazantes que tienen los orbitales d con los orbitales p de los oxígenos apicales. La primera combinación (Fig. 6.28a) pierde cuatro interacciones y con respecto al caso de tres capas MO_4 independientes. Por lo tanto, la banda correspondiente presentará una dispersión igual a tres veces la de la banda d_{xz} en la capa MO_4 menos una cantidad constante e igual a Y (recordemos que $4y \approx Y$). En el caso de la combinación menos estable (Fig. 6.28c) también perdemos cuatro interacciones y con respecto al caso de tres capas MO_4 independientes pero ganamos dos interacciones Y debidos a los oxígenos apicales entre capas. Por lo tanto, la banda correspondiente presentará una dispersión igual a tres veces la de la banda d_{xz} en la banda MO_4 más una cantidad constante e igual a Y . En el caso de la combinación intermedia en energía (Fig. 6.28b), no podemos únicamente contar el número de oxígenos que participan, como en los otros dos casos. Esto es debido a que según a las

restricciones que impone la normalización, al no tener la participación del metal central, los coeficientes de los dos orbitales d_{xz} externos son notablemente más grandes que en los otros dos casos. Nuestro tratamiento cualitativo (en realidad, tipo Hückel sencillo) implica una participación más o menos uniforme de los orbitales del metal. En el caso de que no sea así, la interacción metal-oxígeno es simplemente mayor. Aunque obtener el factor por el que se debe multiplicar la interacción metal-oxígeno es inmediato, no es ni siquiera necesario. La banda asociada a la combinación (b), por la naturaleza de la combinación, se encuentra en todo momento equidistante de las bandas que provienen de las combinaciones (a) y (c).

En el caso de las bandas generadas a partir de los orbitales d_{xy} , debido a la naturaleza δ de estos orbitales con respecto a las interacciones apicales, análogamente a lo que ocurre en el caso de la doble capa, tendremos tres bandas superpuestas con una dispersión igual a tres veces la asociada con la de una capa MO_4 . En resumen podemos proponer el diagrama de bandas cualitativo de la figura 6.29.

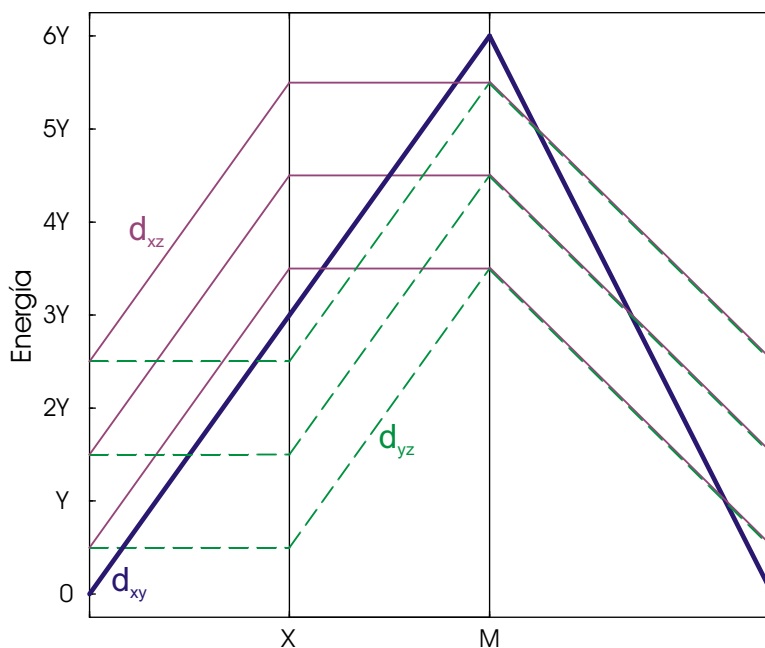


Figura 6.29. Estructura de bandas cualitativa para una capa de octaedros compartiendo vértices (M_3O_{10}).

La estructura de bandas obtenida con el método *tight-binding* Extended Hückel para un sistema de octaedros ideales Ta_3O_{10} , con $d(M-O) = 1.95 \text{ \AA}$ se encuentra en la figura 6.30 y su acuerdo con el modelo cualitativo es muy bueno.

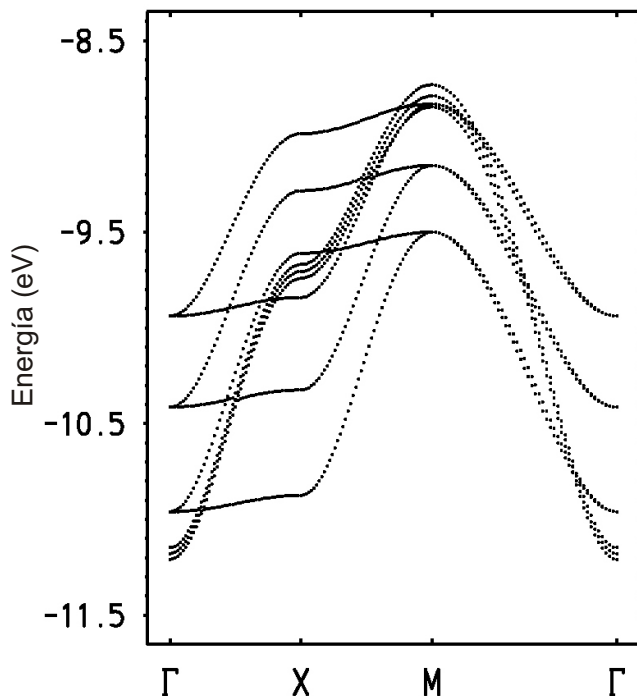


Figura 6.30. Estructura de bandas t_{2g} *tight-binding* Extended Hückel para una triple capa de octaedros ideales Ta_3O_{10} .

La estructura de bandas para un sistema de triple capa consta de nueve bandas: tres bandas d_{xy} degeneradas y seis bandas (tres d_{xz} y tres d_{yz}) repartidas en grupos de dos de forma equidistante en energía. Las principales diferencias que presentan los compuestos de triple capa con respecto a los de doble capa son: a) la estabilización de las bandas d_{xz}^+ / d_{yz}^+ con respecto a las tres bandas d_{xy} , que facilitará la coexistencia de contribuciones $1D$ y $2D$ en la superficie de Fermi, y b) la posibilidad de tener distintos entornos octaédricos en la capa interna y las dos capas externas. En el último caso no está claro que las tres capas tengan la misma participación en las funciones de onda de menor energía. Se ha sugerido que la transición superconductor

observada en estas fases después de intercalación puede ser debida a la concentración de los electrones en las capas internas [2]. En consecuencia estos electrones estarían apantallados respecto al desorden que se genera en el “gap” de van der Waals y ello facilitaría la aparición de la superconductividad. Este “apantallamiento” no es posible en los sistemas con doble capa.

Para ilustrar el efecto que supone la distorsión octaédrica en los compuestos de triple capa supondremos una situación idealizada en la que tenemos una distorsión apical en los octaedros externos mientras que en la capa interna se mantiene un entorno octaédrico regular. En este caso seguiremos teniendo los tres orbitales d_{xy} aproximadamente degenerados, pero los orbitales d_{xz}/d_{yz} correspondientes a los átomos metálicos de los octaedros exteriores se verán desestabilizados al aumentar su interacción con los orbitales p de los oxígenos apicales no puente, mientras que los orbitales d_{xz}/d_{yz} correspondientes a los átomos metálicos de la capa interior no sufri-

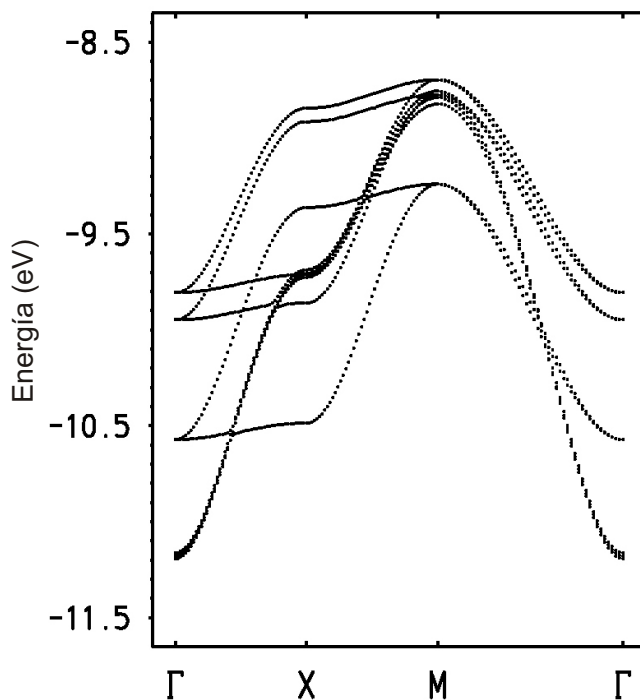


Figura 6.31. Estructura de bandas *tight-binding* Extended Hückel para una triple capa de octaedros Ta_3O_{10} con distorsión en los enlaces Ta-O_{ap} de las capas más externas.

rán esta desestabilización. Ello implica que de los tres pares de bandas d_{xz}/d_{yz} , uno se localizará fuertemente en la capa central y se mantendrá bajo en energía, mientras que dos se localizarán fuertemente en los octaedros de las capas externas y se desestabilizarán. Además, los dos pares de bandas asociadas a los octaedros de las capas externas, al tener poca contribución de los octaedros de la capa central estarán muy próximas en energía. En la figura 6.31 se presenta el cálculo *tight-binding* Extended Hückel para un sistema Ta_3O_{10} con la misma geometría que se ha utilizado en la figura 6.30 pero en la que se han variado las distancias M-O_{ap} de las capas exteriores en $\pm 0.3 \text{ \AA}$ respecto a la distancia $\text{M-O}_{ec} = 1.95 \text{ \AA}$. Se aprecia la desestabilización de las bandas d_{xz}/d_{yz} correspondientes a las capas exteriores. Para este cálculo, la contribución de la capa central a las bandas d_{xz}/d_{yz} de energía más baja es de un 80 % y la de cada capa exterior es únicamente de un 10 %. La composición relativa se encuentra invertida en las bandas superiores.

En conclusión, las dos principales diferencias entre los sistemas con doble capa y con triple capa son que en los últimos, las bandas $1D$ deben empezar a jugar un papel para valores más bajos del número de electrones ocupando las bandas t_{2g} siempre que los octaedros no presenten distorsiones apicales, y que los electrones de las bandas $1D$ tienden a concentrarse en la capa interna, en el caso de distorsiones apicales en los octaedros de las capas externas.

6.6. Compuestos con $n = 3$: $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ y $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Para analizar las variaciones en la estructura electrónica de los compuestos con triple capa utilizaremos la misma metodología y el mismo sistema de cálculo (SIESTA) que hemos empleado hasta ahora. En la figura 6.32 se muestra la estructura de los óxidos estudiados y en la tabla 6.6 se recogen los parámetros cristalográficos más representativos.

Debido a que en la literatura no disponemos de ningún compuesto de niobio con octaedros prácticamente regulares, analizaremos dos compuestos de titanio que es el único elemento para el que hemos encontrados dos estructuras con grados de distorsión significativamente diferentes: el $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, que presenta un entorno metálico

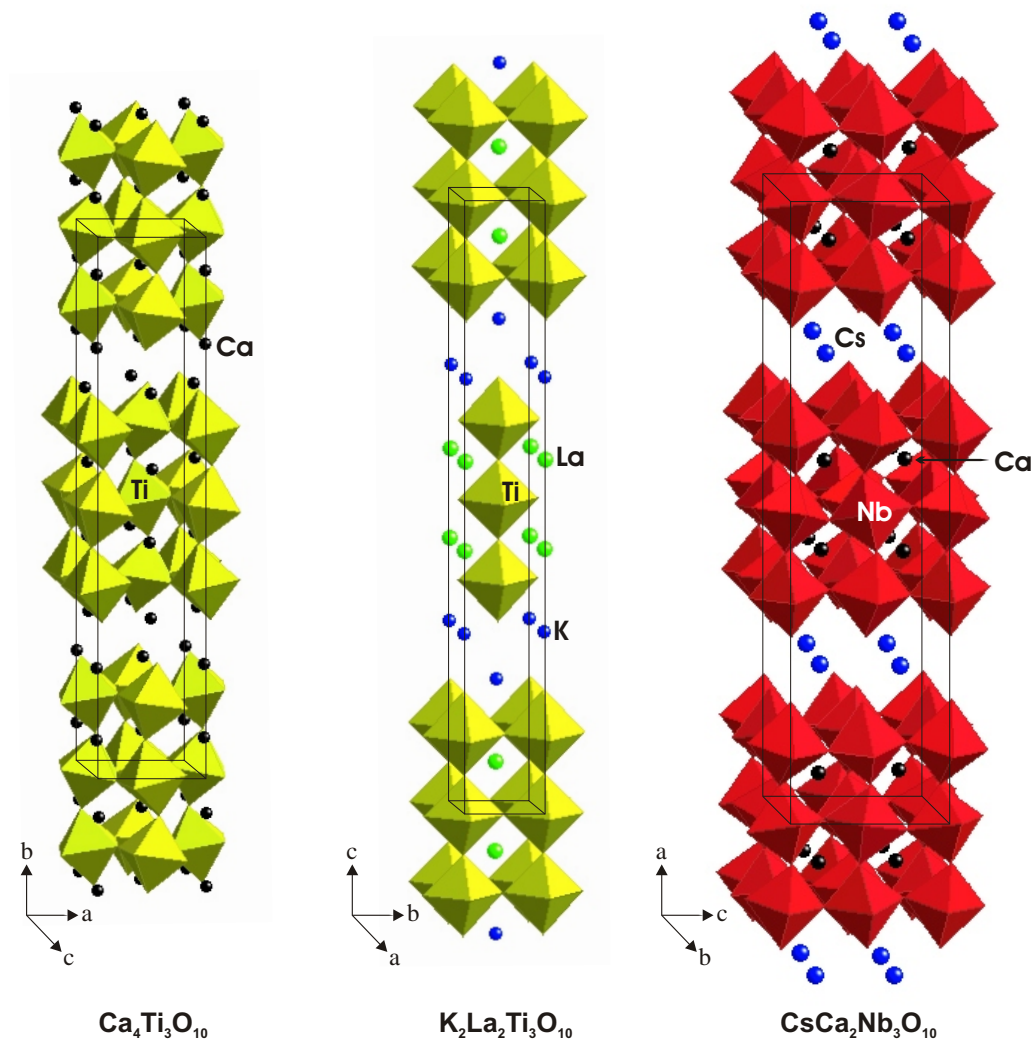


Figura 6.32. Estructura de las fases $n=3$ estudiadas. Los átomos de oxígeno se sitúan en los vértices de los octaedros.