

Parte II

Estructura electrónica de fases laminares relacionadas

Capítulo 6

Efecto del dopaje en óxidos laminares con estructuras de tipo perovskita

6.1. Interés del estudio de estos compuestos

Se conocen muchos compuestos que presentan estructuras laminares relacionadas con la perovskita adoptando una de las cuatro estructuras descritas en la Introducción: Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson, Aurivillius y $A_nB_nX_{3n+2}$. Los trabajos sobre este tipo de estructuras han sido numerosos debido a las diversas propiedades que ofrecen estos compuestos como son la superconductividad, actividad fotocatalítica, conductividad iónica, propiedades magnéticas, luminiscencia e intercalación entre otras.

Debido al gran número de trabajos que encontramos en la literatura relacionados con este tema nos centraremos en los sistemas de metales de transición de los grupos IV y V. La gran mayoría de estos compuestos laminares son semiconductores con una configuración electrónica d^0 , pero encontramos algunos casos con comportamiento metálico e incluso superconductor. Los vanadatos $Sr_3V_2O_7$ y $Sr_4V_3O_{9.7}$ [211–215], así como el niobato de doble capa $KLaNb_2O_7$ intercalado con litio [2] tienen carácter metálico, pero aún es más interesante el caso de los niobatos de tres capas interca-

lados con metales alcalinos que presentan una transición superconductor a alrededor de los 5 K [2, 216–218], sistemas en los que se continúa trabajando [219–223].

En los sistemas laminares con configuración electrónica d^0 se plantea a menudo la posibilidad del dopaje para variar el estado de oxidación formal del metal de transición. Las propiedades físicas de los compuestos dopados dependen totalmente de la naturaleza de los estados electrónicos resultantes del dopaje. Si los electrones “extra” se sitúan en estados deslocalizados suelen obtenerse sistemas metálicos de baja dimensionalidad. Desde un punto de vista de síntesis existen dos métodos para modular el número de electrones de valencia en estos compuestos: la intercalación y la sustitución de uno de los cationes o aniones que acompañan al metal de transición por otro elemento con distinto estado de oxidación formal.

En los primeros capítulos se ha descrito la síntesis y caracterización de algunos oxinitruros de la familia Ruddlesden-Popper con valencia mixta d^0-d^1 , pero las medidas físicas realizadas no nos muestran ningún comportamiento metálico ni superconductor. La pregunta surge por sí misma: ¿Por qué los óxidos con valencia mixta d^0-d^1 suelen ser metálicos y los oxinitruros que hemos preparado hasta ahora no presentan este comportamiento? A priori parece que ambos tipos de compuestos deberían mostrar las mismas propiedades físicas ya que en los dos casos tenemos una ocupación parcial de las bandas del bloque t_{2g} del metal y estas bandas deben presentar una buena deslocalización. Posiblemente la influencia del desorden es distinta en los oxinitruros y en los óxidos metálicos o superconductores intercalados; en el primer caso se trata de un desorden intra-capas que debe tener un efecto mucho mayor que el desorden inter-capas que presentan los sistemas dopados.

Actualmente se dispone de los medios de cálculo necesarios para poder abordar el estudio de la estructura electrónica de los oxinitruros preparados de forma precisa (*ab initio*). Sin embargo los problemas de desorden que hemos encontrado implican un volumen de cálculo muy considerable (distintas optimizaciones geométricas asociadas a diferentes modelos de desorden, etc.) y los resultados no son fácilmente generalizables. Visto el interés que presentan las estructuras laminares relacionadas con la perovskita, hemos creído que sería mucho más útil elaborar un modelo sencillo que nos permitiera entender la naturaleza de las bandas que estarán parcialmente llenas en estos sistemas laminares d^0-d^1 . Este modelo sencillo, que pretendemos elab-

borar sobre la base de ideas muy básicas de simetría e interacciones de orbitales, debería dar una base que permitiera entender los resultados de cálculos *ab initio* sobre compuestos análogos a los estudiados. Sorprendentemente, muy poco trabajo ha sido realizado anteriormente para caracterizar la estructura electrónica de este tipo de materiales. Sólo hemos encontrado un cálculo *ab initio* de la estructura electrónica del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, realizado sobre una estructura totalmente idealizada [224], y algunos cálculos a nivel *tight-binding* [225, 226] que no tienen en cuenta la presencia de cationes en las posiciones *A* de la perovskita ni las posibles interacciones intercapas a través de estos cationes.

El objetivo de este capítulo es pues el de elaborar un modelo teórico sencillo que nos permita entender la naturaleza de los niveles que determinan las propiedades de transporte que presentan este tipo de fases laminares al variar el número de electrones entre d^0 y d^1 . Inicialmente se analizará la estructura electrónica correspondiente al caso hipotético de un sistema construido a partir de octaedros ideales y posteriormente se analizarán distintos casos reales de estructuras con dos, tres y cuatro capas de octaedros en los que se estudiará el efecto que tienen los siguientes factores sobre la naturaleza y la dispersión de las bandas:

- aumento del número de capas de octaedros
- tipo de estructura: Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson, $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$
- influencia del catión *A*
- metal de transición utilizado
- grado de dopaje de la muestra (entre d^0 - d^1)
- variación de las distancias M-O e inclinación de los octaedros

Una vez finalizado este estudio dispondremos de una herramienta muy útil para la predicción de la naturaleza de los niveles parcialmente ocupados que determinan las propiedades de transporte de este tipo de compuestos conociendo su estructura y número de electrones. Asimismo, a partir de los resultados de este análisis esperamos poder entender porque los oxinitruros preparados por el momento no presentan comportamiento metálico.

Para el estudio de estos sistemas se ha utilizado un modelo de banda rígida, que consiste en considerar que la estructura de bandas del sistema no se ve modificada

significativamente al realizar pequeños cambios, como la intercalación de metales alcalinos para aumentar ligeramente la cantidad de electrones. Existen experimentos que nos demuestran que la variación estructural que sufren estos compuestos en el proceso de intercalación es pequeña [216], e incluso al cambiar los cationes, el entorno octaédrico del metal de transición varía poco. En la tabla 6.1 se recogen algunos parámetros para ilustrarlo. Otros estudios teóricos, como los realizados para las fases superconductoras β -MNCI (M= Zr, Hf) intercaladas, en los que ha sido posible considerar en detalle la validez del esquema de banda rígida para estas fases laminares, dan validez a un esquema de este tipo [227, 228]. Debe tenerse en cuenta que la intercalación tiene lugar en el “gap” de van der Waals que hay entre n capas perovskita, pero los electrones llenan orbitales del metal de transición que se encuentra en el centro de los octaedros y por lo tanto son relativamente inmunes a lo que ocurre en este “gap” de van der Waals. En el caso de los oxinitruros el modelo de banda rígida puede ser más cuestionable porque dependerá del tipo de distorsión que conlleve la sustitución de oxígeno por nitrógeno, pero en una primera aproximación consideraremos que el esquema de banda rígida es válido y que por lo tanto sólo varía el número de electrones.

La motivación para elaborar un modelo sencillo recae en que es mucho más transparente y nos permitirá razonar sobre el efecto que tienen o pueden tener los distintos cambios cristaloquímicos en las propiedades de estos compuestos. El creciente interés en obtener fases metálicas (e incluso superconductoras) no oxídicas o con heteroaniones como son los oxinitruros, a la vez que sigue la investigación en la química de intercalación como vehículo de obtención de nuevas fases con propiedades de transporte interesantes, nos ha sugerido la utilidad que tendría el poder disponer de una herramienta sencilla para correlacionar la estructura con la naturaleza de las bandas del bloque t_{2g} de estos sistemas.

Como se ha comentado en el capítulo 3, se ha escogido el programa SIESTA [175–177] para abordar el problema, y se han analizados los aspectos cualitativos de este trabajo mediante cálculos *tight-binding* Extended Hückel [168].

Durante el transcurso de esta Tesis, también hemos utilizado la metodología SIESTA para el estudio de otros problemas como: la deposición de bario sobre superficies de silicio (100), la interpretación de propiedades ópticas de sistemas semiconducto-

Tabla 6.1. Efecto del dopaje y sustitución catiónica en la estructura de algunas fases estudiadas.

Variación de los parámetros de celda de $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ tras intercalación [216]			
Muestra	Parámetro a	Parámetro b	Parámetro c
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	7.727(5)	7.727(5)	29.40(1)
$\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x \sim 0.8$)	7.755(4)	7.755(4)	29.33(1)
Distancias Nb-O en los octaedros NbO_6 de MLaNb_2O_7 [34]			
Muestra	Dist. media	Dist. larga	Dist. corta
KLaNb_2O_7	1.981(3)	2.254(2)	1.684(19)
NaNb_2O_7	1.984(4)	2.257(4)	1.728(31)
$\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$	1.990(1)	2.262(1)	1.713(6)

res (InSe y GaTe), la intercalación de litio en oxinitruros de cromo con estructura antifluorita, y estructura electrónica de fases de Zintl como $\text{Ba}_5\text{In}_4\text{Bi}_5$. Aunque no exponemos los resultados, estos trabajos nos han permitido adquirir una experiencia muy valiosa en lo que concierne a la aplicación de los cálculos DFT a sólidos inorgánicos. Estos trabajos han dado lugar a varios artículos y presentaciones en congresos que se resumen en el anexo A.

6.1.1. Elección de los óxidos estudiados

Se han elegido varios óxidos con estructuras Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$ para analizar el efecto que tienen los distintos factores mencionados anteriormente sobre la estructura electrónica de estos materiales. Este estudio se centra en metales de transición de los grupos IV y V (Ti, V, Nb y Ta).

Debido a que existe un gran número de óxidos dentro de estas familias de compuestos, en la tabla 6.2 se recogen algunos ejemplos para ilustrar la variedad de distorsiones y combinaciones de metales que presentan. Se pueden consultar en la bibliografía otras referencias que también se han tenido en cuenta a la hora de escoger los óxidos más representativos [229–237]. El símbolo \star indica los óxidos que se han estudiado.

No se han analizado fases con estructura $n=1$ mediante cálculos *ab initio*. Ello es debido a que al estar constituidas por una sola capa de octaedros, las dos distan-

Tabla 6.2. Óxidos con estructuras laminares relacionadas con la perovskita.

Compuesto	Estructura	Distancia M-O _{ap} ^(a) (Å)	Referencia	
<i>n</i> = 2				
★	Sr ₃ V ₂ O ₇	R-P	1.87-1.97	[211]
	Ca ₃ Ti ₂ O ₇	R-P	1.933-1.950	[209]
	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	R-P	1.964-1.976	[209]
★	Li ₂ SrNb ₂ O ₇	D-J	1.864-2.082	[238]
	CsBiNb ₂ O ₇	D-J	1.755-2.403	[239]
★	KLaNb ₂ O ₇	D-J	1.695-2.255	[34]
★	RbLaNb ₂ O ₇ ^(b)	D-J	1.774-2.227	[240]
★	Rb ₂ LaNb ₂ O ₇	D-J	1.842-2.110	[240]
	Li ₂ SrTa ₂ O ₇	D-J	1.886-2.087	[241]
	LiLaTa ₂ O ₇	D-J	1.62-2.26	[242]
	Li ₂ LaTa ₂ O ₇	D-J	1.894-2.153	[234]
<i>n</i> = 3				
★	Sr ₄ V ₃ O _{9.7}	R-P	1.952-1.988	[214]
	Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀	R-P	1.905-1.981	[209]
	Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀	R-P	1.855-1.967	[26]
	Li ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	D-J	1.830-2.420	[243]
★	K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	R-P	1.718-2.296	[243]
	Na ₂ Eu ₂ Ti ₃ O ₁₀	R-P	1.691-2.384	[244]
	KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	D-J	1.748-2.39	[245]
★	CsCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	D-J	1.779-2.409	[246]
	NaCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	D-J	1.806-2.372	[247]
	Na ₂ Ca ₂ Ta ₃ O ₁₀	R-P	1.628-2.241	[247]
	RbCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	D-J	1.813-2.430	[247]
<i>n</i> = 4				
	Na ₂ Ca ₂ Nb ₄ O ₁₃	R-P	1.813-2.282	[248]
	RbCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃	D-J	1.715-2.351	[223]
	Ca ₂ Nb ₂ O ₇	A _n B _n X _{3n+2}	—	[249]
★	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	A _n B _n X _{3n+2}	—	[250]
★	Sr ₂ Ta ₂ O ₇	A _n B _n X _{3n+2}	—	[251]

(a) Distancia M-O_{ap}: recoge el valor de la distancia menor y mayor entre el metal central y los oxígenos apicales. En el caso de fases de $n > 2$ se refiere a los octaedros de la capa más externa.

(b) Este compuesto se ha utilizado para validar el método de cálculo empleando la estructura altamente idealizada descrita en la referencia [224].

cias metal-oxígeno apical son iguales por simetría y no son tan interesantes desde el punto de vista del análisis. De todas maneras su estructura electrónica es la base de nuestro tratamiento cualitativo y lo expondremos en detalle. Para las fases $n=2$ se han escogido compuestos con distintos cationes y distorsiones, principalmente de niobio por analogía con los oxinitruros preparados experimentalmente en los capítulos anteriores. También hemos incluido las fases $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ y $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$ por ser dos de las pocas fases de este tipo que presentan carácter metálico sin necesidad de intercalación. El estudio de las fases con $n=3$ se ha centrado en dos compuestos de titanio, con mayor y menor grado de regularidad de los octaedros y uno de niobio que nos permitirá estudiar la naturaleza de los estados electrónicos asociados a la transición superconductor de los niobatos de tres capas intercalados con litio que se ha observado en fases de este metal. Al aumentar el número de capas perovskita, aparece una nueva familia con $n=4$, $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$, de la que consideraremos los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Estos compuestos presentan una transición de fase y en el primer caso se conocen las estructuras antes y después de la transición. En el caso de $n=4$ nuestro tratamiento cualitativo para las fases de Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson es una simple extensión del presentado para las fases con $n=2$ y $n=3$, por lo que no hemos realizado cálculos *ab initio* para este tipo de fases. Únicamente hemos verificado con cálculos *tight-binding* sobre estructuras precisas que las predicciones del método cualitativo se cumplían.

6.2. Modelo cualitativo desarrollado y comparación con cálculos *tight-binding* para sistemas de una y dos capas

En la figura 6.1 se presenta el diagrama de orbitales moleculares para un entorno octaédrico regular de un metal de transición con interacciones σ por parte de los ligandos. Si consideramos que el metal de transición (orbitales s , p , d en el esquema) actúa como ácido de Lewis, y los seis ligandos (orbitales L_1 - L_6) como bases de Lewis, los orbitales moleculares enlazantes (e_g^b , a_{1g}^b , t_{1u}^b) estarán llenos con doce electrones de los ligandos y los niveles t_{2g} se empezarán a llenar con los electrones que aporte el metal de transición. Por lo tanto, estos niveles estarán vacíos para un sistema d^0

y parcialmente llenos en los compuestos objeto de nuestro estudio.

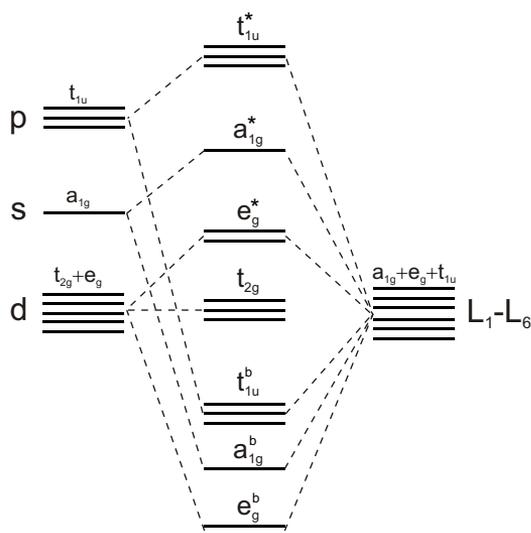


Figura 6.1. Diagrama de orbitales moleculares para un entorno octaédrico regular. Sólo se consideran las interacciones de tipo σ .

Si utilizamos un ligando que puede actuar como dador σ y π como el oxígeno, debemos también tener en cuenta la interacción de los orbitales π de los ligandos (con simetría t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} y t_{2u}) con los orbitales del metal. Por razones de simetría los orbitales t_{2g} son los únicos con los que se pueden combinar los orbitales d del metal de transición, dando lugar a tres orbitales enlazantes llenos (t_{2g}^b) con electrones del oxígeno y tres orbitales antienlazantes vacíos (t_{2g}^*) que son los que darán lugar a las bandas de energía que nos interesan. Como las propiedades de transporte dependen únicamente de la naturaleza de las bandas parcialmente llenas, a partir de este momento, en nuestros argumentos cualitativos, sólo consideraremos los tres orbitales metálicos d con simetría t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) porque son los orbitales que se llenan al intercalar o al sustituir parcialmente oxígeno por nitrógeno en estas fases [252, 253].

6.2.1. Orbitales cristalinos y orbitales de Bloch

Los distintos estados que constituyen una banda de energía de un sólido, se denominan orbitales cristalinos, $\psi_i(\mathbf{k})$. Para cada orbital atómico χ_μ de la celda unidad, podemos construir los N ($N \rightarrow \infty$) diferentes combinaciones lineales de orbitales χ_μ de distintas celdas adaptados a la simetría translacional del sistema. Estas combinaciones lineales se denominan orbitales de Bloch, $\phi_\mu(\mathbf{k})$, y se expresan como:

$$\phi_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

donde \mathbf{R} es un vector del espacio real definido por \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} ,

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

\mathbf{k} es un vector del espacio recíproco definido por \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* ,

$$\mathbf{k} = x\mathbf{a}^* + y\mathbf{b}^* + z\mathbf{c}^*$$

y $\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es el orbital atómico χ_μ en la celda definida por \mathbf{R} .

De manera similar al hecho de que los orbitales moleculares de una molécula pueden expresarse como combinación lineal de los orbitales atómicos, en un sólido los orbitales cristalinos $\psi_i(\mathbf{k})$ pueden expresarse como combinación lineal de orbitales de Bloch:

$$\psi_i(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(\mathbf{k}) \phi_\mu(\mathbf{k})$$

La única diferencia es que ahora el cálculo debe realizarse para cada uno de los valores posibles de \mathbf{k} , es decir debemos diagonalizar el determinante secular

$$|H_{\mu\nu}(\mathbf{k}) - e_i(\mathbf{k})S_{\mu\nu}(\mathbf{k})| = 0$$

para distintos valores de \mathbf{k} . $H_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ y $S_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ son los elementos de la matriz del Hamiltoniano y de recubrimiento asociados a los orbitales de Bloch $\phi_\mu(\mathbf{k})$ y $\phi_\nu(\mathbf{k})$.

Debido a la periodicidad de $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ los valores distintos de x , y , z , en la

expresión de \mathbf{k} se limitan a:

$$-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2} \leq y \leq \frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2} \leq z \leq \frac{1}{2}$$

Estos valores son los que constituyen la *primera zona de Brillouin* del sistema.

A fin de elaborar un modelo cualitativo debemos ser capaces de escribir la forma de los orbitales de Bloch asociados a los orbitales t_{2g} para distintos puntos de la zona de Brillouin. La información necesaria es fácil de obtener y está contenida en el término $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$. En general, este término podrá expresarse, teniendo en cuenta la definición de los vectores de la red recíproca (ej: $\mathbf{a}^* = (2\pi/V)\mathbf{b} \times \mathbf{c}$), como:

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) = \exp(2\pi i x m) \exp(2\pi i y n) \exp(2\pi i z p)$$

Por lo tanto, si queremos saber la forma de los orbitales de Bloch en cualquier punto de la zona de Brillouin sólo debemos sustituir los valores correspondientes en la anterior expresión. Por ejemplo, en el punto $\Gamma = (0, 0, 0)$, para el que los tres valores en el interior del paréntesis se refieren a los valores x, y, z que definen al punto dentro de la zona de Brillouin, éste término toma la forma $(1)^m(1)^n(1)^p$. Es decir, todos los orbitales de Bloch en este punto se obtendrán repitiendo el orbital atómico correspondiente con el mismo signo en todas las celdas. En el punto $X = (1/2, 0, 0)$, toma la forma $(-1)^m(1)^n(1)^p$. Los orbitales de Bloch se obtendrán repitiendo el orbital atómico con el mismo signo a lo largo de las direcciones \mathbf{b} y \mathbf{c} pero invirtiendo el signo en las sucesivas celdas a lo largo de la dirección \mathbf{a} . En el punto $M = (1/2, 1/2, 0)$, toma la forma $(-1)^m(-1)^n(1)^p$ y los orbitales de Bloch se construirán repitiendo el orbital atómico con el mismo signo a lo largo de la dirección \mathbf{c} y alternando los signos a lo largo de las direcciones \mathbf{a} y \mathbf{b} .

6.2.2. Modelo cualitativo para las bandas t_{2g} de una capa MO_4 ideal

En la figura 6.2a se muestra una capa MO_4 de octaedros ideales con todas las distancias M-O idénticas y todos los ángulos de 90° o 180° , formada a partir de octaedros MO_6 compartiendo los cuatro oxígenos ecuatoriales (O_{ec}). La unidad de celda utilizada se indica con líneas discontinuas y la primera zona de Brillouin se incluye en la figura 6.2b, en la que se detallan los puntos característicos.¹

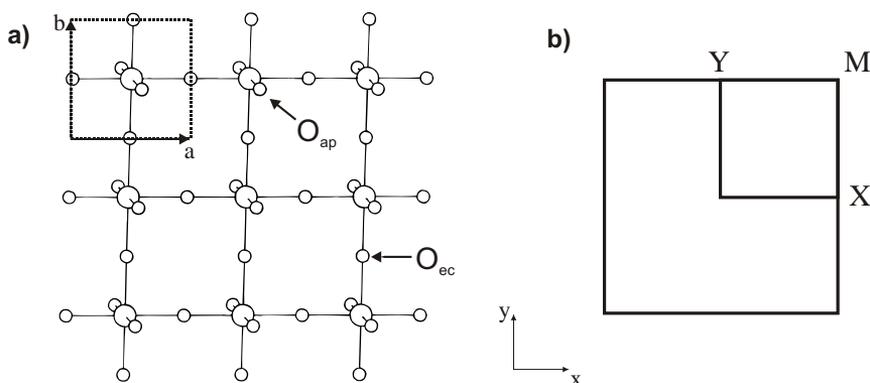


Figura 6.2. a) Esquema de una capa MO_4 donde se establecen los ejes de coordenadas que se utilizarán para los tratamientos posteriores y la definición de los oxígenos ecuatoriales (O_{ec}) y apicales (O_{ap}). El eje z se define como perpendicular al plano xy . b) Primera zona de Brillouin correspondiente a una capa MO_4 . Los puntos característicos se definen como: $\Gamma = (0, 0)$; $X = (1/2, 0)$; $M = (1/2, 1/2)$; $Y = (0, 1/2)$ en unidades de los vectores del espacio recíproco a^* y b^* .

Dado que vamos a considerar las bandas de energía asociadas a los niveles t_{2g} del metal de transición, las interacciones metal-oxígeno deben ser de naturaleza antienlazante. La elevada simetría de los sistemas que vamos a considerar hace posible un esquema cualitativo muy simple a fin de determinar la naturaleza de las bandas. Utilizando los cambios de fase dictados por la simetría translacional, podemos dibujar los orbitales de Bloch correspondientes a cada orbital del metal. Después, teniendo en cuenta las propiedades de simetría locales, podemos determinar para cuales de las posiciones de los oxígenos puente, un orbital p del oxígeno puede mezclarse en el orbital de Bloch considerado, para dar lugar a un orbital cristalino. Cuanto mayor

¹ En ausencia de distorsiones que hagan $a \neq b$, la parte irreducible de la zona de Brillouin es la mitad de la mostrada en la figura 6.2b.

sea el número de orbitales p de los oxígenos por celda unidad que pueden mezclarse en un orbital cristalino, mayor será la energía de dicho orbital [253]. Por lo tanto, debemos contar cuantos orbitales p del oxígeno participan en los orbitales cristalinos para distintos puntos de la zona de Brillouin, para poder elaborar un modelo sencillo de la dispersión de la estructura de bandas de los planos MO_4 .

En nuestro caso la celda unidad de la capa MO_4 contiene un sólo metal de transición. Por lo tanto, tendremos únicamente tres bandas t_{2g} . Siguiendo la alternancia de signos impuesta para los orbitales de Bloch, los orbitales cristalinos asociados al orbital d_{xy} en los puntos $\Gamma = (0, 0)$, $X = (1/2, 0)$ y $M = (1/2, 1/2)$ se muestran en la figura 6.3. Los puntos indican la ausencia de orbitales p [225].

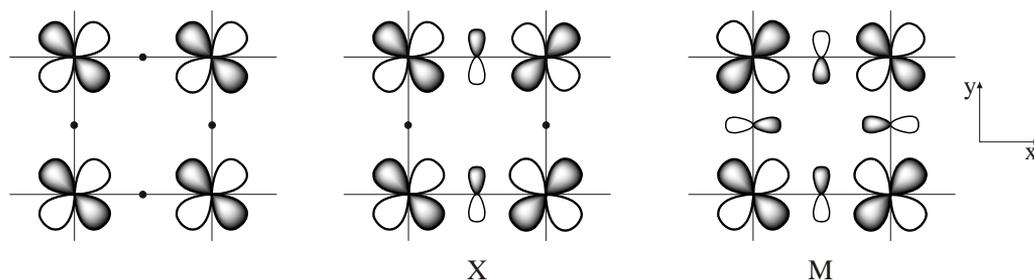


Figura 6.3. Orbitales cristalinos para el orbital d_{xy} en los puntos Γ , X y M.

En las figuras 6.4 y 6.5 se recogen los orbitales cristalinos correspondientes a los orbitales d_{xz} y d_{yz} respectivamente.

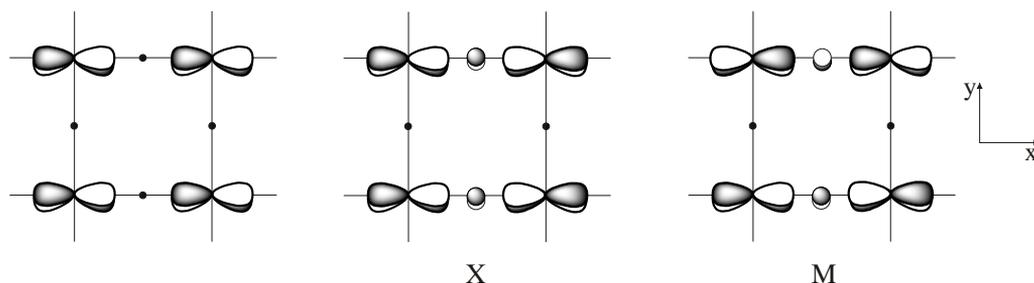


Figura 6.4. Orbitales cristalinos para el orbital d_{xz} en los puntos Γ , X y M.

Para obtener el diagrama de bandas cualitativo también debemos tener en cuenta las interacciones de los oxígenos apicales (véase Fig. 6.2a, O_{ap}), que no se indican

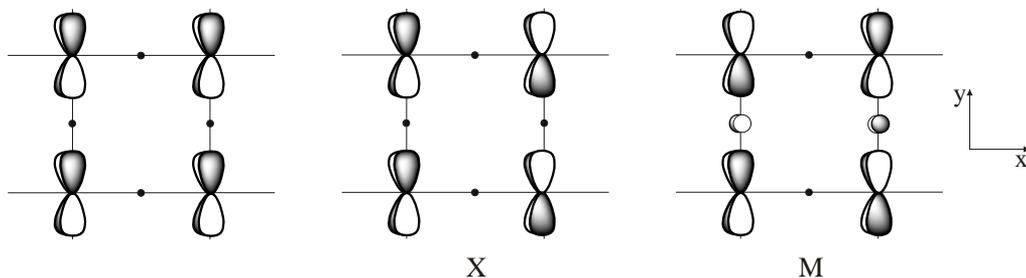


Figura 6.5. Orbitales cristalinos para el orbital d_{yz} en los puntos Γ , X y M.

en las figuras 6.3, 6.4 y 6.5 para simplificar el dibujo. Por razones de simetría habré dos contribuciones apicales por metal en los puntos Γ , X y M para los orbitales d_{xz} (Fig. 6.4a-c) y d_{yz} (Fig. 6.5a-c), pero ninguna para el orbital d_{xy} (Fig. 6.3a-c). En la tabla 6.3 se recogen las contribuciones antienlazantes por celda unidad de los orbitales p del oxígeno en los orbitales cristalinos asociados a los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} del metal. Y/N indica la presencia/ausencia de orbitales p del oxígeno compartiendo vértices e y/n hace referencia a los oxígenos apicales. Como justificaremos a continuación, la desestabilización provocada por la contribución de un orbital p del oxígeno en una posición de puente o apical sigue la relación $Y \approx 4y$. De esta

Tabla 6.3. Contribuciones antienlazantes de los orbitales p del oxígeno por unidad de celda en los orbitales cristalinos de tipo t_{2g} de una capa de octaedros MO_4 (Y, y/N, n denotan la presencia/ausencia de contribución de los orbitales p de los oxígenos).

Orbital	Figura	Punto ZB	O _{ecuatorial}	O _{apical}	Energía desest.
d_{xy}	6.3a	Γ	NN	nn	0
	6.3b	X	YN	nn	Y
	6.3c	M	YY	nn	2Y
d_{xz}	6.4a	Γ	NN	yy	0.5 Y
	6.4b	X	YN	yy	1.5 Y
	6.4c	M	YN	yy	1.5 Y
d_{yz}	6.5a	Γ	NN	yy	0.5 Y
	6.5b	X	NN	yy	0.5 Y
	6.5c	M	NY	yy	1.5 Y

manera podemos añadir una última columna donde recogemos el valor de energía de desestabilización total (*Energía desest.*) para cada orbital, en unidades de Y . La representación de este valor para cada punto especial de la zona de Brillouin nos permite dibujar una estructura de bandas cualitativa para esta capa de octaedros ideales compartiendo aristas (MO_4), figura 6.6.

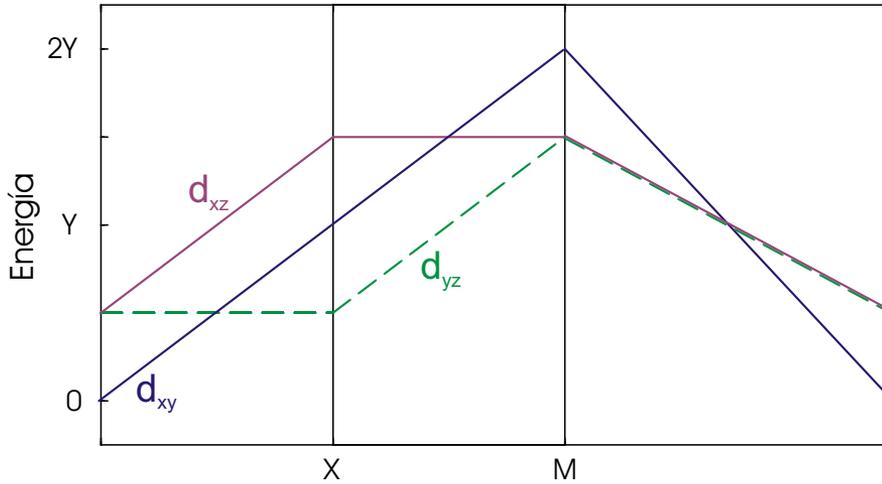


Figura 6.6. Estructura de bandas cualitativa para una capa de octaedros compartiendo vértices (MO_4).

Antes de comentar las implicaciones de esta estructura de bandas, debemos hacer una breve digresión para justificar la relación $Y \approx 4y$ que hemos utilizado. Para ello construiremos una cadena de octaedros ideales (totalmente regulares) unidos por los vértices, como se ilustra en la figura 6.7 y nos centraremos en la dispersión que experimentan los orbitales d_{xz} y d_{xy} al desplazarnos del punto Γ al X .

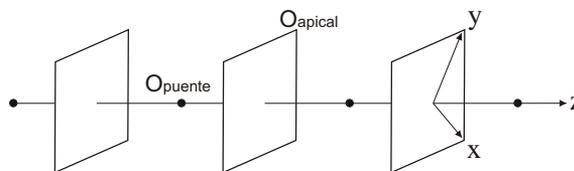


Figura 6.7. Cadena ideal de octaedros MO_5 .

La estructura de bandas calculada por el método *tight-binding* Extended Hückel en la zona de los orbitales t_{2g} se muestra en la figura 6.8.²

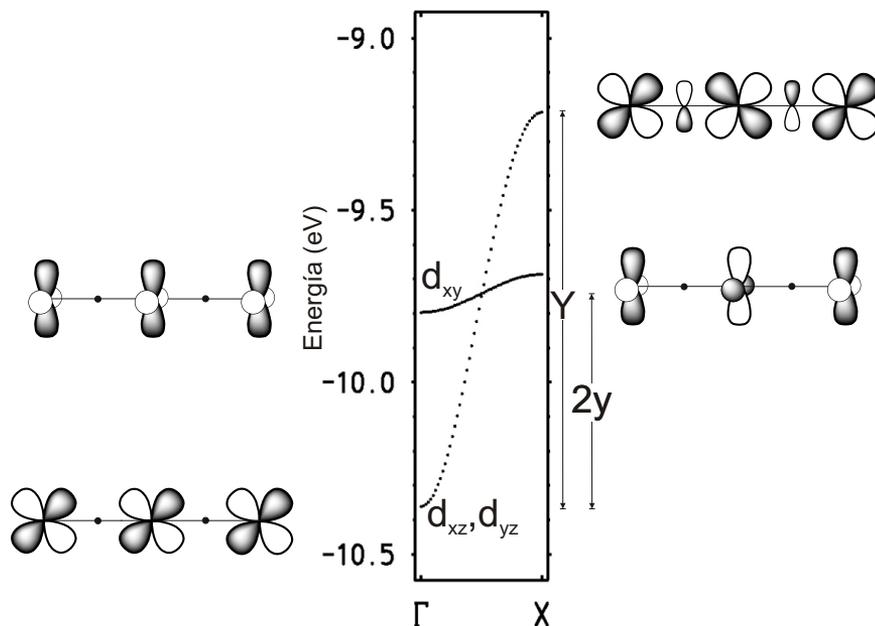


Figura 6.8. Estructura de bandas *tight-binding* para la cadena de octaedros MO_5 . Se incluyen los orbitales cristalinos correspondientes a los puntos $\Gamma = (0)$; y $X = (1/2)$.

Los orbitales d_{xy} tienen simetría δ respecto al eje de la cadena de octaedros (z), y por lo tanto no interactúan con ningún orbital p de los oxígenos puente, pero sí que pueden interactuar con los cuatro oxígenos apicales ($4y$). Debido a la simetría δ respecto al eje de la cadena, el cambio de signo entre Γ y X no afecta prácticamente a la energía y la banda no tiene dispersión apreciable. Los orbitales d_{xz} (equivalentes a los d_{yz}) tampoco tienen contribución antienlazante de los oxígenos puente en Γ , pero sí pueden interactuar con estos orbitales p en X . Como que en ambos puntos de la *zona de Brillouin* estos orbitales se recubren con dos oxígenos apicales, son más estables en Γ que en X , con una diferencia energética de Y . En la tabla 6.4 se resumen las contribuciones antienlazantes de los oxígenos puente (Y , N) y apicales (y , n).

² En la figura 6.8, el orbital d_{xz} está girado 45° con respecto a los ejes definidos en la figura 6.7 para facilitar la representación.

Tabla 6.4. Contribuciones antienlazantes de los orbitales p del oxígeno por celda unidad en una cadena de octaedros MO_5 (\mathbf{Y} , \mathbf{y}/\mathbf{N} , \mathbf{n} denotan presencia/ausencia de dicha contribución).

Banda	Punto ZB	$\mathbf{O}_{\text{puente}}$	$\mathbf{O}_{\text{apical}}$
$\mathbf{d}_{xz}, \mathbf{d}_{yz}$	Γ	N	2y
	X	Y	2y
\mathbf{d}_{xy}	Γ	N	4y
	X	N	4y

Como que la banda d_{xy} corta por la mitad a las bandas d_{xz} y d_{yz} se puede establecer que el efecto antienlazante que supone la presencia de un orbital p del oxígeno puente es cuatro veces la desestabilización provocada por un oxígeno apical. Por lo tanto llegamos a la relación utilizada en la tabla 6.3: $Y \approx 4y$.

La estructura de bandas cualitativa de la figura 6.6 nos permite extraer varias conclusiones importantes para nuestro estudio. Primero, los niveles más bajos de energía tienen lugar alrededor del punto Γ y tienen como origen los orbitales d_{xy} del metal. Segundo, la banda asociada a estos orbitales presenta dispersión en ambas direcciones de la capa. Tercero, la banda d_{xz} presenta dispersión únicamente a lo largo de la dirección $\Gamma \rightarrow X$ (es decir, a lo largo de la dirección a^*). Cuarto, la banda d_{yz} presenta dispersión únicamente a lo largo de la dirección $\Gamma \rightarrow Y$ (es decir, a lo largo de la dirección b^*). En conclusión, las bandas t_{2g} de la capa MO_4 son la superposición de una banda bidimensional (d_{xy}) y dos bandas unidimensionales a lo largo de direcciones perpendiculares (la dirección a para la banda d_{xz} y la dirección b para la banda d_{yz}).

6.2.3. Modelo cualitativo para dos capas de perovskita ideales, M_2O_7

Una vez desarrollado el modelo sencillo para la estructura de bandas de una capa de octaedros ideales, MO_4 , la elaboración de la estructura de bandas para una doble capa M_2O_7 es trivial. En la figura 6.9a se muestra el esquema correspondiente a las dos capas de octaedros compartiendo vértices a través de los oxígenos y en la figura 6.9b se incluye la primera zona de Brillouin de este sistema.

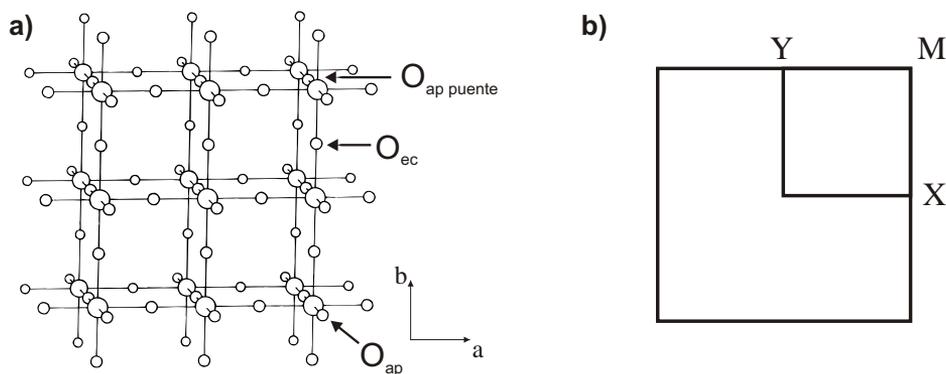


Figura 6.9. a) Esquema de una capa M_2O_7 . b) Primera zona de Brillouin asociada a la capa M_2O_7 ; $\Gamma = (0, 0)$; $X = (1/2, 0)$; $M = (1/2, 1/2)$; $Y = (0, 1/2)$.

Para formar la doble capa M_2O_7 debemos unir dos capas MO_4 a través de los oxígenos apicales superiores e inferiores respectivamente. Por lo tanto, para establecer la estructura de bandas que presenta este sistema debemos tener en cuenta las mismas interacciones que encontrábamos para la capa sencilla MO_4 a lo largo de las direcciones a y b y las interacciones que aparecen/desaparecen debido al nuevo enlace entre capas, $M-O_{ap}-M$ ($M \equiv$ metal de transición). Si una capa de octaedros nos da lugar a tres bandas t_{2g} , una doble capa implicará la formación de seis bandas t_{2g} . En la figura 6.10 se ilustran las interacciones que aparecen en la creación de la doble capa ($M-O_{ap}-M$). Para simplificar el dibujo no se muestran las contribuciones de los oxígenos apicales que no forman parte del puente.

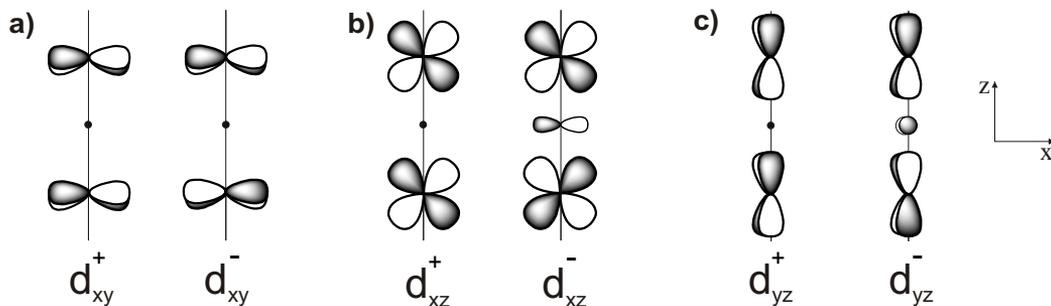


Figura 6.10. Combinaciones de orbitales t_{2g} asociados a la interacción entre capas: a) d_{xy} , b) d_{xz} , c) d_{yz} .

Analizando las distintas contribuciones en detalle, observamos que las combinaciones d_{xy}^+ y d_{xy}^- (6.10a) son combinaciones prácticamente degeneradas porque los orbitales p de los oxígenos puente no pueden interactuar con los orbitales d_{xy} debido a la simetría δ que presentan a lo largo del eje z . Por lo tanto, las interacciones que presentan estos orbitales con los orbitales p de los oxígenos son las mismas que encontramos en la capa MO_4 , pero tenemos el doble debido a que estamos considerando una doble capa perovskita (dos metales por unidad de celda). La situación es diferente para los orbitales d_{xz} y d_{yz} (Figs. 6.10a y 6.10b). En este caso, al igual que en el caso anterior tenemos dos situaciones posibles para cada tipo de orbital (+ y -), pero de distinta energía. En todos los casos tenemos el doble de contribuciones p de los O_{ec} que teníamos para una sola capa MO_4 y dos interacciones M- O_{ap} menos que perdemos en la formación de la doble capa M_2O_7 ($2y = Y/2$). La diferencia entre la combinación + y - recae en que las combinaciones d_{xz}^+ y d_{yz}^+ son más estables que las combinaciones d_{xz}^- y d_{yz}^- porque no tienen la contribución p de los oxígenos apicales puente. Teniendo en cuenta estas interacciones se puede construir el diagrama cualitativo de la estructura de bandas para una doble capa de octaedros (Fig. 6.11).

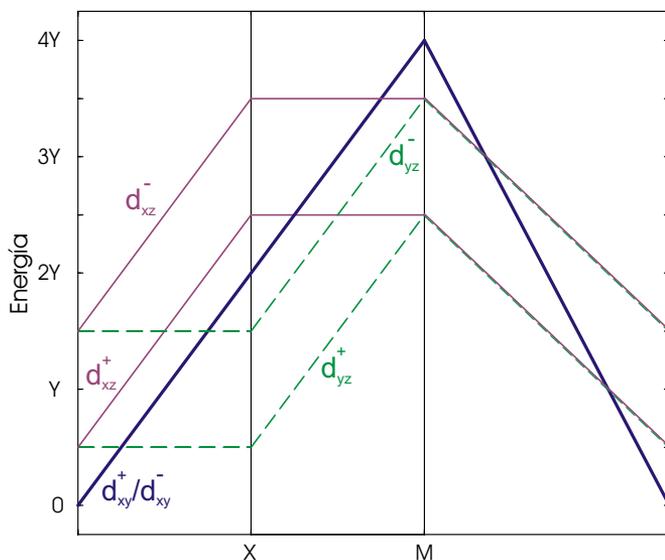


Figura 6.11. Estructura de bandas cualitativa para una doble capa de octaedros compartiendo vértices, M_2O_7 .

Está claro que aunque las bandas d_{xy}^+/d_{xy}^- son las más bajas en energía dentro de las bandas t_{2g} , dependiendo del número de electrones d que tenga el sistema deberemos tener en cuenta el solapamiento con las bandas d_{xz}^+/d_{yz}^+ . Las bandas d_{xy} tienen carácter bidimensional ($2D$) porque presentan dispersión a lo largo de las dos direcciones de la capa, en cambio las bandas d_{xz} y d_{yz} son de carácter unidimensional ($1D$) porque sólo presentan dispersión a lo largo de una de las direcciones de la capa (a para las bandas d_{xy} y b para las bandas d_{yz}). Por lo tanto en muchos casos la superficie de Fermi será el resultado de la hibridización de dos superficies de Fermi abiertas ($1D$) a lo largo de direcciones perpendiculares, procedentes de las bandas d_{xz}^+/d_{yz}^+ , y de dos superficies cerradas ($2D$) correspondientes a las bandas d_{xy}^+/d_{xy}^- . En cambio tendrá carácter puramente bidimensional en el caso de tener pocos electrones d . Debido a la ortogonalidad local de los tres orbitales t_{2g} , en caso de tener suficientes electrones como para llenar las bandas $1D$, la hibridización será muy pequeña y la superficie de Fermi del sistema será prácticamente resultado de la superposición de estas cuatro superficies de Fermi. En este caso, debido al “nesting” de las partes de la superficie de Fermi asociada con las contribuciones $1D$, estos sistemas podrían presentar inestabilidades como *ondas de densidad de carga* (CDW) u *ondas de densidad de spin* (SDW), que destruirían estas partes unidimensionales. Por el contrario, si la superficie de Fermi es puramente bidimensional por efecto de distorsiones octaédricas que llevan a una fuerte hibridización de las superficies $1D$ y $2D$, o debido a la presencia de pocos electrones d , el sistema sería inmune a este tipo de inestabilidades.

En la figura 6.12 exponemos la estructura de bandas calculada para una doble capa M_2O_7 mediante el método *tight-binding* Extended Hückel. En este cálculo se tienen en cuenta todos los orbitales de valencia del sistema. Se observa una clara analogía con el modelo sencillo propuesto a partir del análisis de las interacciones entre orbitales lo que confirma la validez del estudio desarrollado hasta este punto.

Podemos pasar ahora al análisis de las distorsiones octaédricas sobre la estructura de bandas. La distorsión más común que exhiben estos sistemas consiste en la alternancia de las distancias O_{ap} -M- O_{ap} en la dirección z siguiendo los ejes establecidos en la figura 6.9. En general la distancia M- O_{ap} externa es mucho más corta que la interna. De acuerdo con nuestro análisis, para una doble capa de octaedros

regulares la diferencia entre las bandas d_{xy}^+/d_{xy}^- y d_{xz}^+/d_{yz}^+ en el punto Γ es debida a las interacciones antienlazantes de dos oxígenos apicales, ($2y = Y/2$). Esta diferencia aumentará con la distorsión octaédrica, ya que el acortamiento de la distancia M-O no afecta, en principio, a los orbitales d_{xy} de simetría δ respecto a la dirección de los oxígenos apicales, mientras que los d_{xz}^+/d_{yz}^+ se desestabilizarán por tener un mayor solapamiento con los orbitales p de los oxígenos apicales. Para ilustrar el efecto de la distorsión octaédrica en la estructura de bandas, se ha realizado un cálculo *tight-binding* de una doble capa M_2O_7 con la misma geometría que en el caso de la figura 6.12 pero en la que se han variado las distancias $M-O_{ap}$ en $\pm 0.3 \text{ \AA}$ respecto a la distancia $M-O_{ec}$ de 1.95 \AA . El resultado se muestra en la figura 6.13 donde se puede apreciar claramente la desestabilización de las bandas d_{xz}^+ , d_{yz}^+ con respecto a las bandas d_{xy}^+/d_{xy}^- .

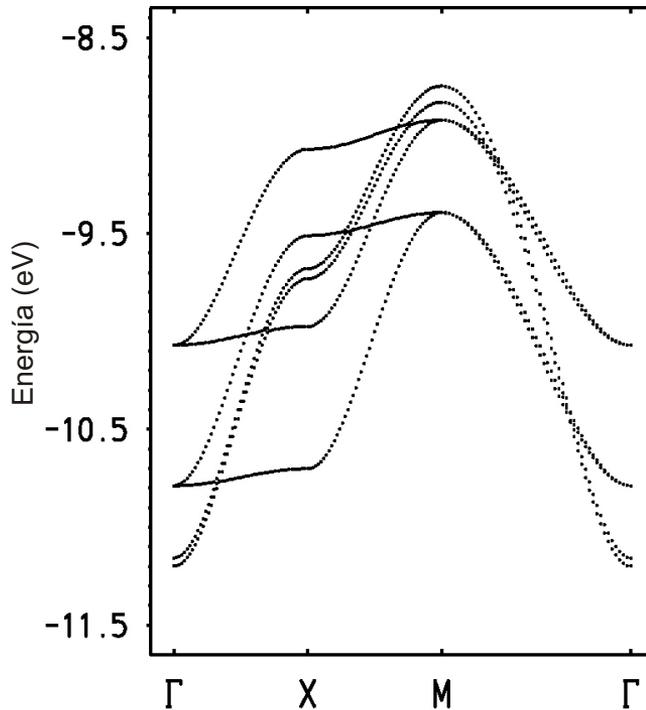


Figura 6.12. Estructura de bandas *tight-binding* Extended Hückel para una doble capa de octaedros ideales Ta_2O_7 .

En consecuencia, podemos decir que la naturaleza de los enlaces $M-O_{ap}$ puede tener una gran influencia en la superficie de Fermi de estos materiales con doble capa octaédrica. En el caso de tener octaedros regulares, para ocupaciones de las bandas t_{2g} no muy elevadas (en general, las que serán accesibles por intercalación) la superficie de Fermi podrá tener componentes $1D$, con todas las consecuencias que esto conlleva para las propiedades de transporte. En cambio, la existencia de un enlace $M-O_{ap}$ corto y uno largo, tendrá como consecuencia el que la superficie de Fermi para una misma ocupación electrónica tenga sólo carácter $2D$.

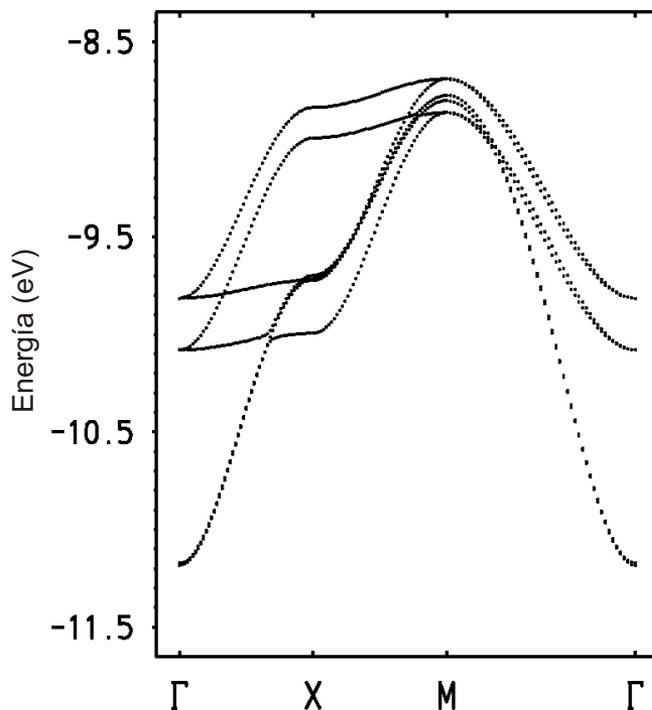


Figura 6.13. Estructura de bandas *tight-binding* Extended Hückel para una doble capa de octaedros Ta_2O_7 con una distorsión en los enlaces $Ta-O_{ap}$.

Finalmente, notemos que en las fases de doble capa M_2O_7 se dan a veces otros tipos de distorsiones octaédricas. En primer lugar, el átomo metálico puede salir del plano de los oxígenos ecuatoriales. En segundo lugar, el eje $M-O_{ap}-M$ del octaedro puede girar con respecto a la dirección z . En los dos casos los planos conteniendo el

metal y los oxígenos apicales desaparecen y ello hace que los orbitales d_{xy} y d_{xz}/d_{yz} puedan mezclarse. La consecuencia es que las contribuciones $2D$ y $1D$ a la superficie de Fermi podrán mezclarse más fuertemente. Aunque la presencia de estas distorsiones puede dificultar el análisis, veremos que el análisis cualitativo desarrollado en esta sección continúa siendo un buen punto de partida para comprender los resultados de los cálculos DFT para la mayoría de las fases conteniendo la doble capa M_2O_7 .

6.3. Verificación de la validez del sistema de cálculo: $RbLaNb_2O_7$

A fin de verificar la validez del tipo de cálculo utilizado, basado en la *Teoría del Funcional de Densidad* (DFT) implementada en el programa SIESTA [175–177], se ha reproducido el único cálculo de primeros principios que se conoce para estos sistemas laminares, realizado con el método de ondas planas *ab initio* utilizando potenciales totales (FLAPW). Desde un punto de vista técnico, este cálculo puede considerarse como la referencia a fin de juzgar la validez de los detalles de cálculo escogidos en nuestro trabajo (véase capítulo 3). El interés de este compuesto se basa en la analogía isoestructural e isoelectrónica que tiene con el compuesto $KLaNb_2O_7$ que presenta comportamiento metálico al ser intercalado con litio [2]. Este cálculo está realizado sobre una estructura altamente idealizada, como muestra la figura 6.14a. Aparentemente, I. Hase y Y. Nishihara [224] desconocían el trabajo realizado por A. R. Armstrong y P. A. Anderson sobre la estructura de $RbLaNb_2O_7$, donde determinan las posiciones atómicas a partir de datos de difracción de neutrones [240]. Utilizaron las constantes de celda determinadas por el grupo de Raveau [254] y establecieron las posiciones atómicas asumiendo octaedros de niobio regulares dando libertad a elongación del mismo a lo largo del eje c .³

En la figura 6.14b se muestra la estructura de bandas obtenida mediante el método FLAPW y en la figura 6.15b se recoge la estructura de bandas calculada con el programa SIESTA. Se puede observar un excelente acuerdo entre las dos estructuras de bandas. La mayor diferencia es debida a la utilización de los orbitales f del átomo

³ $d_{Nb-O(1)} = d_{Nb-O(2)} = 1.952 \text{ \AA}$; $d_{Nb-O(3)} = 1.943 \text{ \AA}$.

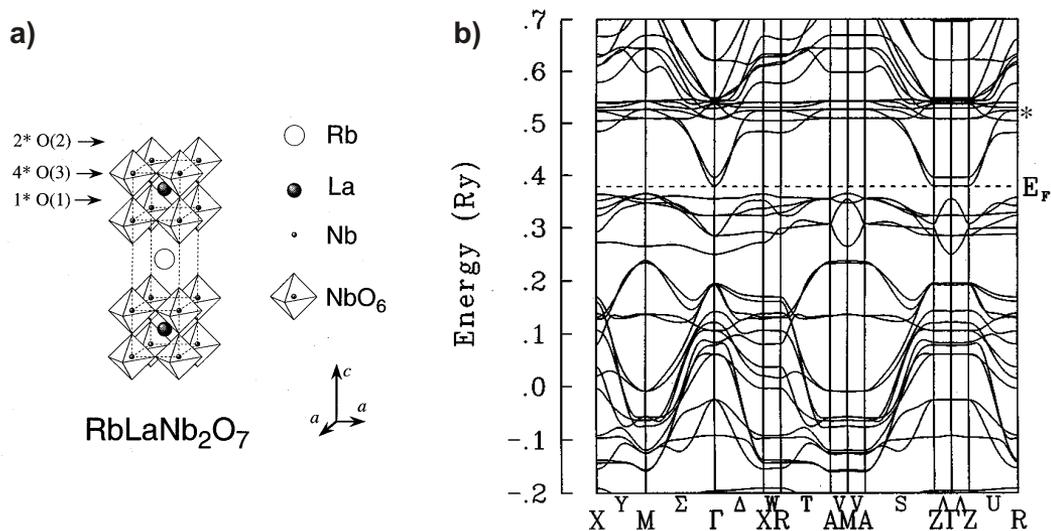


Figura 6.14. a) Celda unidad utilizada para el cálculo FLAPW de la estructura de bandas del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$. b) Estructura de bandas [224].

de lantano en el cálculo FLAPW, lo que da lugar a un grupo de bandas muy planas alrededor de 0.5 Ry (indicadas con un * en la Fig. 6.14b). En el cálculo SIESTA estos orbitales no se han incorporado a la base utilizada. La figura 6.15a muestra la primera zona de Brillouin para el sistema tetragonal que estamos tratando, donde se indican los puntos especiales que aparecen en la estructura de bandas.

En la estructura de bandas de la figura 6.15b se hace difícil reconocer las bandas unidimensionales ($1D$) y bidimensionales ($2D$) debido a cruces evitados de las mismas. Para facilitar la comprensión se han indicado con una A las bandas $2D$ y con una B las bandas $1D$. La primera diferencia que observamos con respecto al modelo de octaedros ideales M_2O_7 es el desdoblamiento de las dos bandas bidimensionales, que en el cálculo *tight-binding* aparecen solapadas. La separación de las bandas correspondientes a los orbitales d_{xy}^+ y d_{xy}^- es debida a la pequeña desestabilización que experimentan al interactuar con los orbitales de polarización de los oxígenos que están incluidos en el cálculo DFT.

Para contajes bajos de electrones d tenemos una superficie de Fermi típicamente bidimensional, formada por la superposición de dos contribuciones cerradas y con-

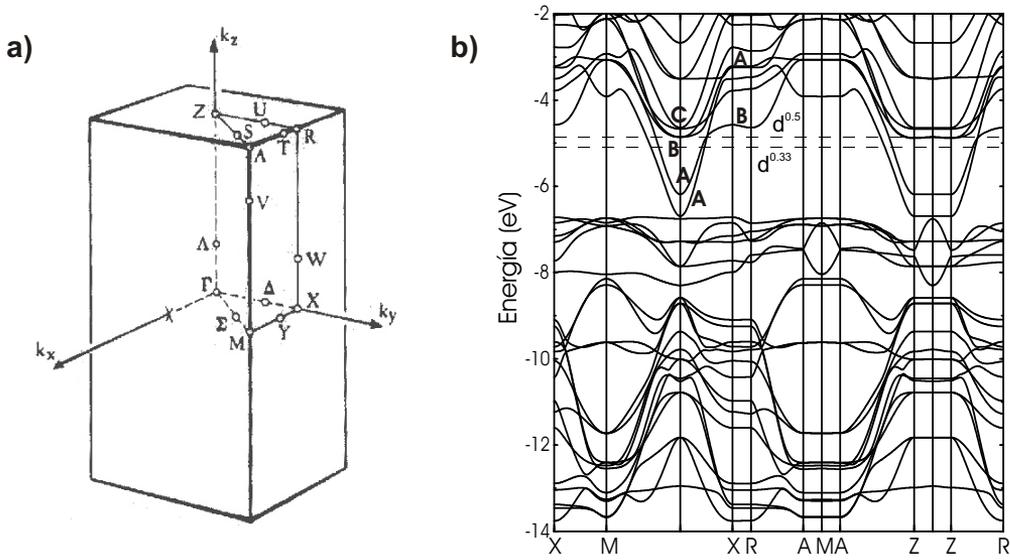


Figura 6.15. a) Primera zona de Brillouin para la celda tetragonal del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, donde se indican los puntos especiales [255]. b) Estructura de bandas del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ calculada mediante el programa SIESTA.

céntricas procedentes de las bandas $2D$ de los orbitales d_{xy} , como se muestra en la figura 6.16 en el caso de una configuración electrónica $d^{0.33}$. Es necesario tener dopajes de $x \approx 1$ ($\text{A}_x\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$, A= metal alcalino) para llegar a una configuración electrónica $d^{0.5}$ que nos ofrece el número de electrones necesarios para empezar a llenar las bandas unidimensionales procedentes de los orbitales d_{xz}^+ / d_{yz}^+ . Si aumentamos el número de electrones hasta d^1 nos encontramos con los orbitales d del lantano (indicados con una C en la Fig. 6.15b). El grado de intercalación que se ha obtenido experimentalmente para estas fases implican pocos electrones d . Para la fase $\text{A}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, que es la que se ha estudiado con más detalle, el valor aproximado de x es de 0.78 [216], lo que corresponde a una configuración $d^{0.26}$ en un compuesto de triple capa y $d^{0.39}$ para un compuesto de doble capa. Por lo tanto, si los octaedros son regulares, nos encontraremos generalmente en el caso de conductividad bidimensional para los niveles de intercalación de las fases con doble capa.

Un resultado importante de la figura 6.16 es que las interacciones intercapas no parecen jugar ningún papel en lo que respecta a la superficie de Fermi ya que los distintos cortes son idénticos. De todas maneras, al tratarse de una estructura

idealizada, debemos tomar este resultado con cierta precaución.

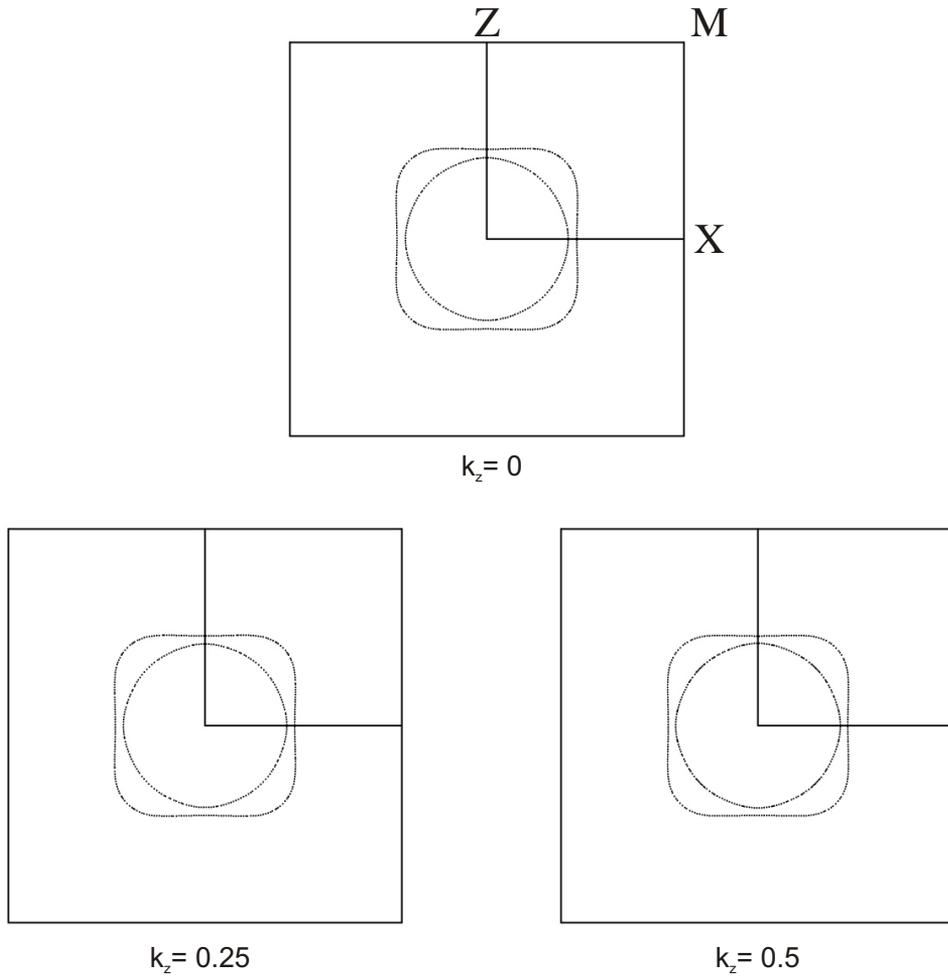


Figura 6.16. Superficie de Fermi del $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -Z de la zona de Brillouin y para una configuración electrónica $d^{0.33}$.