

Tabla 6.6. Parámetros representativos de los óxidos de triple capa perovskita estudiados.

Compuesto	$\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	$\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$
Parámetro a (Å)	5.4083(1)	3.8769(1)	30.185(3)
Parámetro b (Å)	27.1432(4)	3.8769(1)	7.740(2)
Parámetro c (Å)	5.4337(1)	29.824(1)	7.746(2)
Grupo de espacio	Pcab	I4/mmm	Pnam
Z	4	2	8
Estructura	R-P	R-P	D-J
Distancia M- O_{ap} (Å) ^(a)	1.905-1.981	1.718-2.296	1.779-2.409
Ángulo $\text{O}_{ap}\text{-M}_{int}\text{-O}_{ap}$	180°	180°	180°
Ángulo $\text{O}_{ap}\text{-M}_{ext}\text{-O}_{ap}$	180°	180°	161.5°/175.9°
Referencia	[209]	[243]	[246]

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

prácticamente regular, y el $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, con octaedros externos muy distorsionados. Para finalizar el estudio de estos sistemas analizaremos la estructura electrónica del $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ por ser uno de los compuestos que exhibe superconductividad después de la intercalación [219, 221, 222].

6.6.1. $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

El $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ es el compuesto más regular de la tabla 6.6, por lo tanto, en principio, nos encontramos en la situación más favorable para poder llenar las bandas $1D$. No se muestra el cálculo de la estructura de bandas porque al tener tres capas con $Z=4$ el número de orbitales cristalinos que participan es mucho mayor que en los compuestos de $n=2$ y además, como en casos anteriores, presenta plegamiento de las bandas. Aunque es posible entender sin dificultad la naturaleza de las distintas bandas, el proceso es largo y no aporta ninguna información complementaria a nuestra discusión. Por lo tanto, pasaremos a examinar directamente la superficie de Fermi, en la que se halla condensada toda la información relevante.

Como hemos indicado en el modelo cualitativo para la dispersión de las bandas t_{2g} , los orbitales cristalinos d_{xz}^+/d_{yz}^+ se estabilizan al aumentar el número de capas

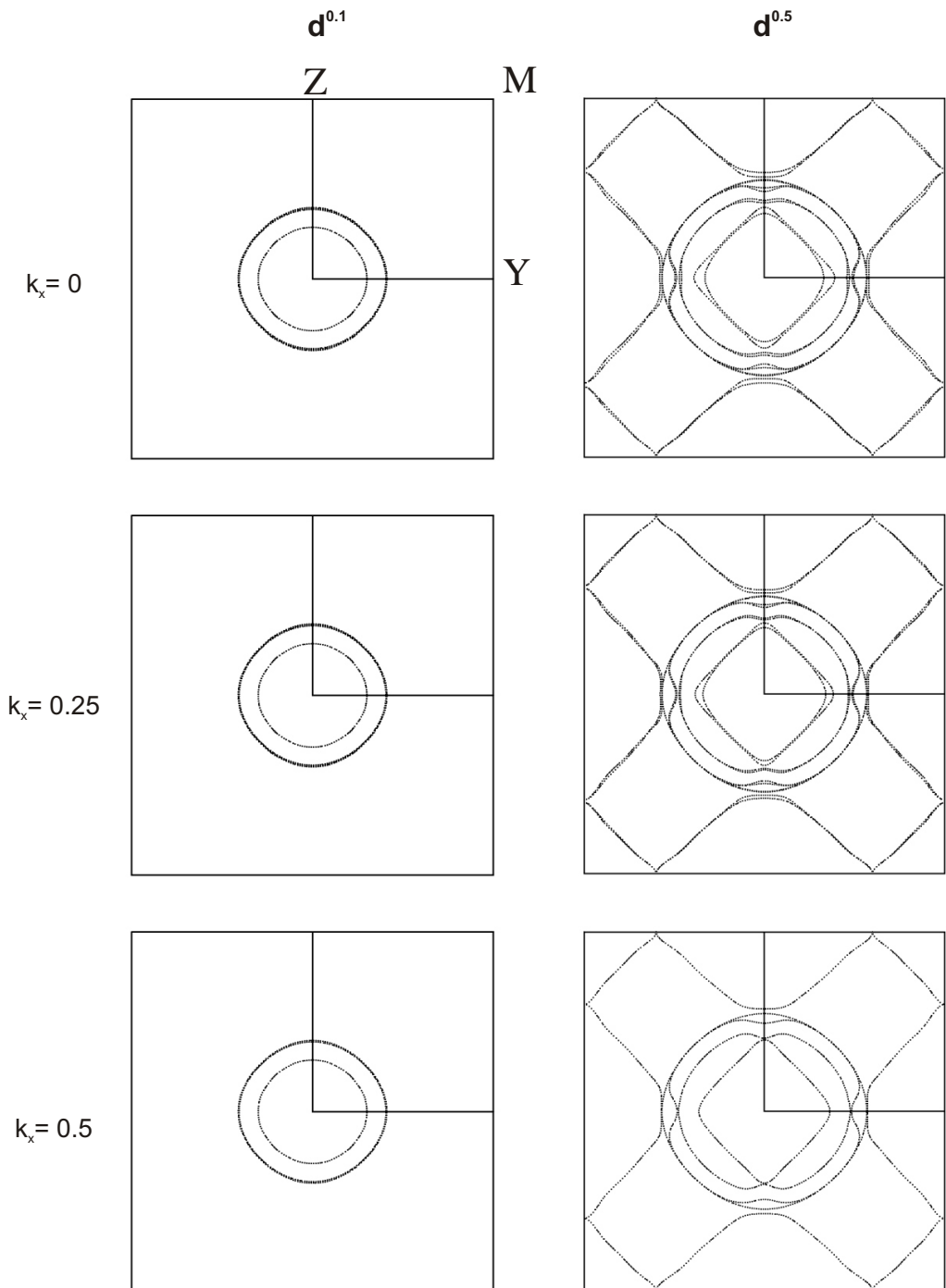


Figura 6.33. Superficie de Fermi del $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -X de la zona de Brillouin y para configuraciones electrónicas $d^{0.1}$ y $d^{0.5}$.

octaédricas (de 2 a 3). En este compuesto prácticamente ideal, se empiezan a llenar las bandas unidimensionales para una configuración electrónica tan baja como $d^{0.16}$ de manera que a partir de esta configuración la superficie de Fermi estará compuesta por superficies abiertas $1D$ y superficies cerradas $2D$. El rango de coexistencia de las bandas unidimensionales y bidimensionales es muy amplio e incluso para una configuración d^1 seguimos encontrando coexistencia de los dos tipos de bandas. Se ha escogido la configuración electrónica $d^{0.5}$ para ilustrar la superficie de Fermi que presentarían habitualmente los compuestos de tres capas con octaedros prácticamente regulares (Fig. 6.33). En la figura 6.34 se muestra la superficie de Fermi repetida

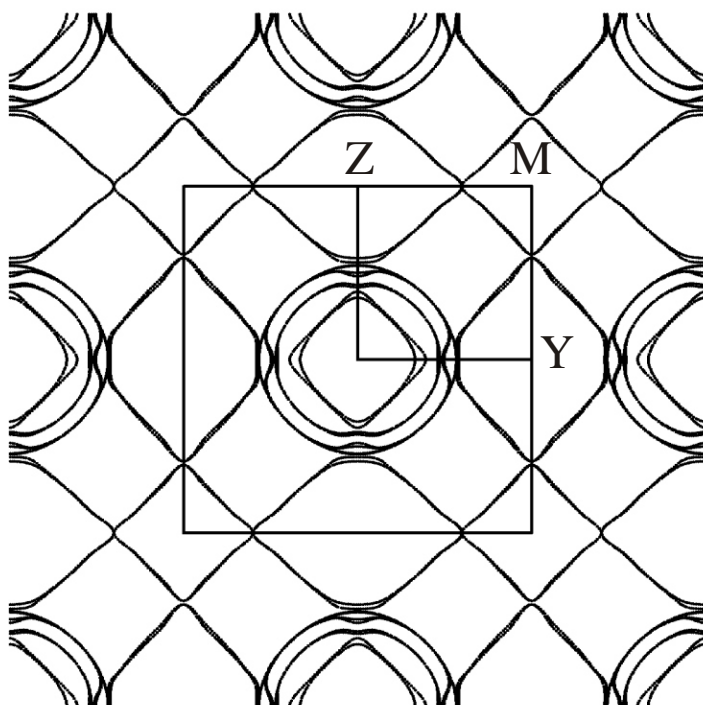


Figura 6.34. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ y una configuración electrónica $d^{0.5}$. Se muestra únicamente la sección $k_x = 0$ perpendicular a la dirección Γ -X de la zona de Brillouin.

para la sección $k_x = 0$, en la que es más fácil apreciar la parte unidimensional que presenta esta superficie. Naturalmente, para ocupaciones menores de las bandas t_{2g} , la superficie de Fermi sólo contiene secciones circulares. En la figura 6.33 muestra-

mos como ejemplo la superficie de Fermi que corresponde a $d^{0.1}$. En esta figura, el círculo interno son en realidad dos círculos idénticos superpuestos, mientras que el círculo externo contiene cuatro círculos idénticos superpuestos. El hecho de que estos círculos aparezcan como pares idénticos implica que la interacción intercapas es nula. La pequeña separación entre el círculo interno y los dos círculos externos, implica que la interacción entre las tres subcapas de la triple capa es pequeña. Todo ello es fácilmente comprensible ya que estas superficies de Fermi están asociadas a los orbitales d_{xy} . Todos estos resultados están en excelente acuerdo con el modelo cualitativo.

6.6.2. $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Como hemos comentado al analizar el cálculo *tight-binding* de los compuestos de triple capa, las dos bandas unidimensionales procedentes de las capas externas de octaedros se ven muy desestabilizadas al alternar las distancias M-O_{ap} en la dirección perpendicular al apilamiento de los bloques perovskita. Esta desestabilización se puede observar claramente en la estructura de bandas del $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ que presenta una fuerte distorsión octaédrica de este tipo (Fig. 6.35). Con una A se indican las bandas bidimensionales y con una B las unidimensionales. Sólo podemos discernir con facilidad el primer grupo de bandas $1D$ procedentes de la capa interior de octaedros porque las bandas $1D$ de los octaedros exteriores se encuentran a valores más altos de energía. En este compuesto se da una fuerte distorsión apical (véase tabla 6.6) y por lo tanto esta situación era de esperar. Para los niveles de dopaje usuales para estos compuestos, las superficies de Fermi son bidimensionales y son debidas a los orbitales d_{xy} . En la figura 6.36 mostramos la superficie de Fermi calculada para el caso de $d^{0.2}$. En realidad las bandas $1D$ no empiezan a llenarse hasta el caso de una ocupación correspondiente a $d^{0.5}$. La diferencia con el caso anterior es muy grande y hace que las bandas $1D$ no jueguen probablemente ningún papel en el caso de la intercalación de las fases con triple capa, siempre que las subcapas de octaedros exteriores presenten una distorsión apical importante.

De todas maneras, dado que de hecho existen algunos compuestos con triple capa y configuraciones electrónicas d^1 (por ejemplo $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9.7}$ [214] aunque en este caso los octaedros no presentan distorsión apical), es interesante ver que ocurriría en el

caso de la fase $K_2La_2Ti_3O_{10}$ para ocupaciones correspondientes a d^1 . La superficie de Fermi calculada se recoge en la figura 6.36. A fin de facilitar el análisis, en la figura 6.37 se presenta la sección $k_x = 0$ incluyendo no sólo la sección de la zona de Brillouin de referencia, sino los primeros vecinos. Las contribuciones circulares centrales son debidas a las bandas d_{xy} . Además de estas contribuciones circulares, también observamos otras contribuciones que podemos definir como cuadrados redondeados. Estas contribuciones provienen de las bandas $1D$. Sin embargo, hay una

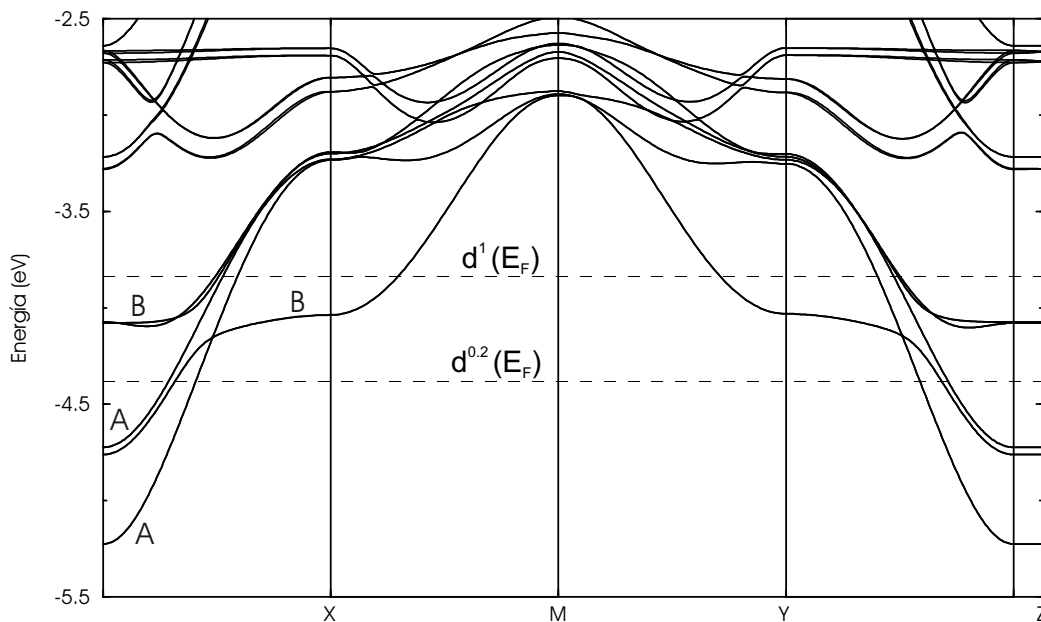


Figura 6.35. Estructura de bandas calculada para el $K_2La_2Ti_3O_{10}$. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1/2, 0, 0)$, $M = (1/2, 1/2, 0)$, $Y = (0, 1/2, 0)$, $Z = (0, 0, 1/2)$. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi (E_F) para configuraciones electrónicas $d^{0.2}$ y d^1 .

diferencia importante con respecto a superficies de Fermi como las de las figuras 6.27 o 6.34. En estas superficies, las partes rectas provenientes de los diferentes cuadrados centrados en Γ y M están alineadas. Ello implica que las contribuciones $1D$ a lo largo de direcciones ortogonales prácticamente no interactúan y, en consecuencia, puede hablarse realmente de contribuciones $1D$. En el caso presente, las partes rectas de los cuadrados centrados en Γ y M no están realmente alineadas. Ello indica que los sistemas $1D$ en direcciones ortogonales están en interacción relativamente fuerte. Si

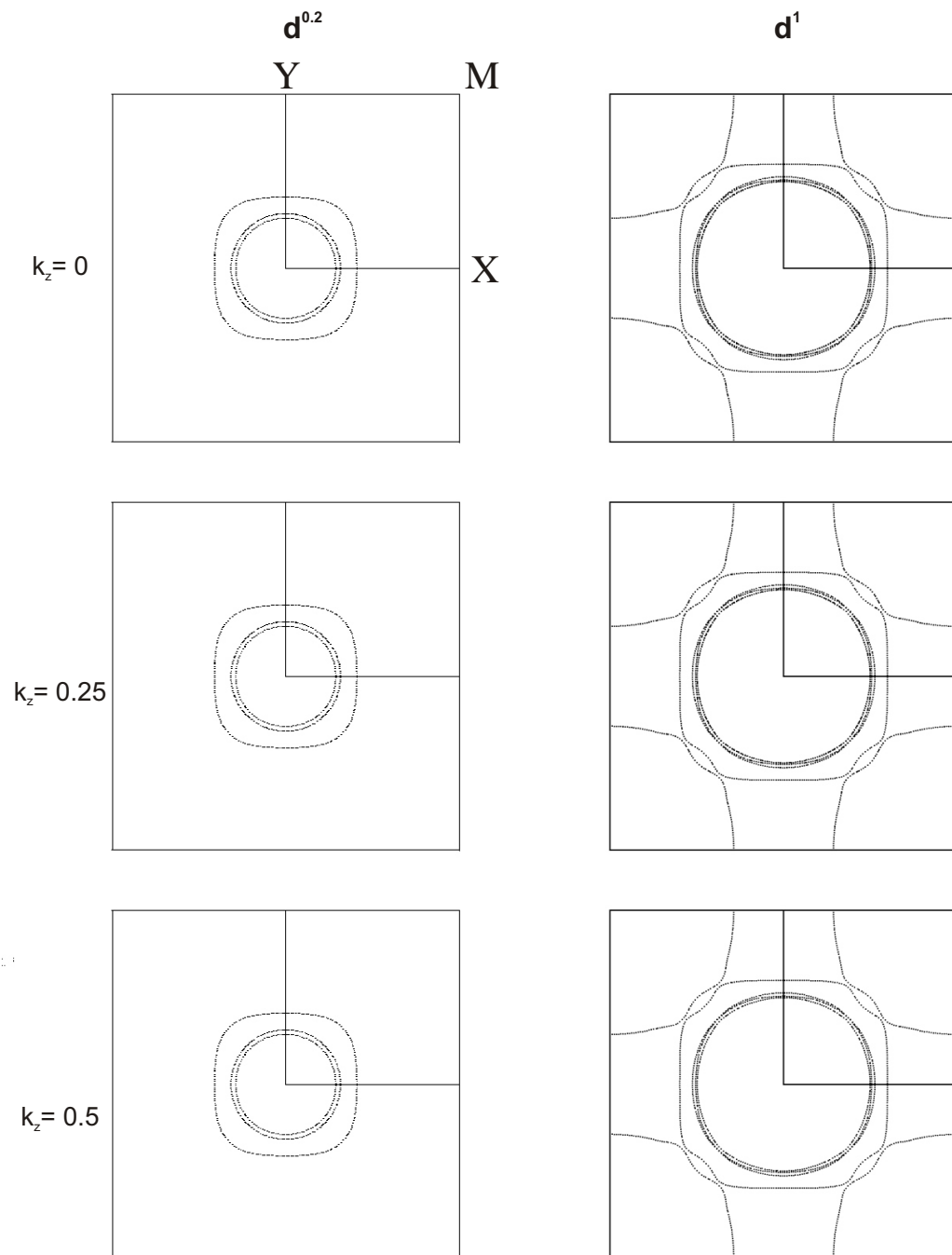


Figura 6.36. Superficie de Fermi del $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ - Z de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.2}$ y d^1 .

la interacción fuera muy fuerte, los cuadrados redondeados serían en realidad círculos. La manera más sencilla de comprenderlo es considerar que en lugar de tener contribuciones realmente $1D$, es decir líneas prácticamente rectas, tenemos líneas con una ondulación no despreciable, es decir contribuciones *pseudo-1D*, que son las

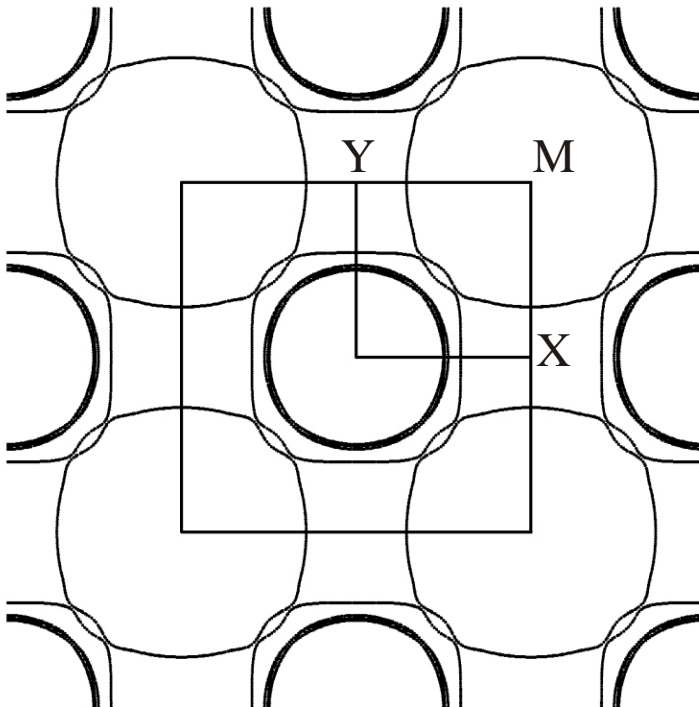


Figura 6.37. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $K_2La_2Ti_3O_{10}$ y una configuración electrónica d^1 . Se muestra únicamente la sección $k_z = 0$ perpendicular a la dirección Γ -Z de la zona de Brillouin.

que por hibridación dan lugar a la superficie de Fermi real. Pero si las bandas $1D$ se han convertido en *pseudo-1D* es porque los dos sistemas $1D$ se acoplan. ¿Cuál es el origen de este hecho? Como hemos comentado anteriormente, el hecho de tener una fuerte distorsión apical hace que las bandas $1D$ se concentren en la capa central, por lo que las contribuciones de los orbitales d_{xz} y d_{yz} de esta capa se hacen muy grandes. Ello favorece enormemente que, en el interior de la zona de Brillouin, donde los elementos de simetría que permiten separar las contribuciones de los orbitales d_{xz} y d_{yz} no existen, los dos sistemas $1D$ interactúan mucho más fuertemente que

en los otros casos que hemos examinado. La interacción se produce tanto a través de los orbitales de polarización del oxígeno puente, como a través de los orbitales t_{2g} de las capas exteriores (que asociadas a la fuerte distorsión apical presentan también fuertes distorsiones angulares (véase tabla 6.6)), que aunque no tienen contribuciones grandes son suficientes para dar lugar a un acoplamiento entre los dos sistemas $1D$.

De hecho, este tipo de superficie de Fermi, aunque puede decirse que proviene de la interacción de sistemas $1D$, en la práctica es imposible distinguirla de lo que corresponde a un sistema genuinamente $2D$. Por lo tanto, a efectos práctico, debemos concluir que en el caso de triple capa con fuerte distorsión apical en los octaedros externos, no será posible hacer patente la existencia de interacciones de tipo $1D$ asociadas con los orbitales d_{xz} y d_{yz} , incluso para ocupaciones electrónicas para las que hubiera podido esperarse.

6.6.3. $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Para terminar con el estudio de los compuestos de triple capa perovskita parece interesante analizar el $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ que presenta una transición superconductor para una temperatura de 5-6 K al ser intercalado con litio [219, 221, 222]. Debido a que los parámetros cristalográficos del primer niobato superconductor, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, están definidos utilizando ocupaciones fraccionarias para algunos átomos de oxígeno [245], hemos escogido el $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ para el estudio. El análisis realizado será válido para ambos compuestos porque la tipología de las bandas t_{2g} depende básicamente del entorno octaédrico de los metales de transición; la naturaleza de los cationes así como el tipo de estructura (D-J, R-P) es menor, tal como hemos discutido anteriormente. En la tabla 6.7 se puede observar que el entorno octaédrico del niobio es prácticamente el mismo en los compuestos de cesio y potasio.

Antes de pasar al examen de los resultados podemos intentar prever la naturaleza de la superficie de Fermi. Tal como puede verse en la tabla 6.6, este compuesto tiene una fuerte distorsión apical en los octaedros externos. Además, el dopaje realizado corresponde a una configuración media $d^{0.2}$ como máximo en el compuesto de Cs y $d^{0.26}$ en el de K. Sobre la base de estas dos observaciones, y teniendo en cuenta los resultados previos, podemos predecir una superficie de Fermi con contribuciones

Tabla 6.7. Comparación de los entornos octaédricos de los niobios en $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [245] y $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [246].

d(Nb-O) Å	$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	$\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$
capa interna ($\times 2$)	2.024(4)	2.020(1)
	1.989(3)	2.005(3)
	1.905(7)	1.930(3)
capa externa	1.985(2)	1.992(3)
	1.985(2)	2.013(3)
	2.015(3)	2.019(1)
	1.968(1)	1.972(1)
	1.748(6)	1.743(3)
	2.389(7)	2.387(3)

únicamente bidimensionales debidas a los orbitales d_{xy} y por lo tanto provienen por igual de las tres subcapas de la triple capa perovskita.

La dispersión de las bandas del $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ sigue la misma tendencia que en el $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ pero debido al plegamiento de las bandas, a los ejes de celda utilizados y al número elevado de octaedros de la celda unidad (12 octaedros por triple capa) la estructura de bandas es muy complicada, aunque fácilmente comprensible. Como en casos similares, presentamos únicamente las superficies de Fermi, que contienen toda la información relevante.

En la figura 6.38 se presentan las superficies de Fermi correspondientes a las configuraciones electrónicas $d^{0.33}$ y $d^{0.5}$. Para la superficie $d^{0.33}$ es fácil observar dos círculos cerrados prácticamente degenerados procedentes de las capas externas y una última circunferencia de mayor radio debida a la capa interna. El área de estas circunferencias va aumentando con el número de electrones d hasta sobrepasar los límites de la primera zona de Brillouin, como se observa en el caso de $d^{0.5}$. En la figura 6.39 se muestra la superficie de Fermi para esta configuración electrónica incluyendo los primeros vecinos, con la finalidad de percibir el solapamiento de las zonas bidimensionales (corte a $k_x = 0$). En este caso, incluso para una configuración electrónica $d^{0.5}$ aún no se empiezan a ocupar las bandas unidimensionales. Por lo tanto, para los niveles de intercalación para los que se ha descrito el fenómeno

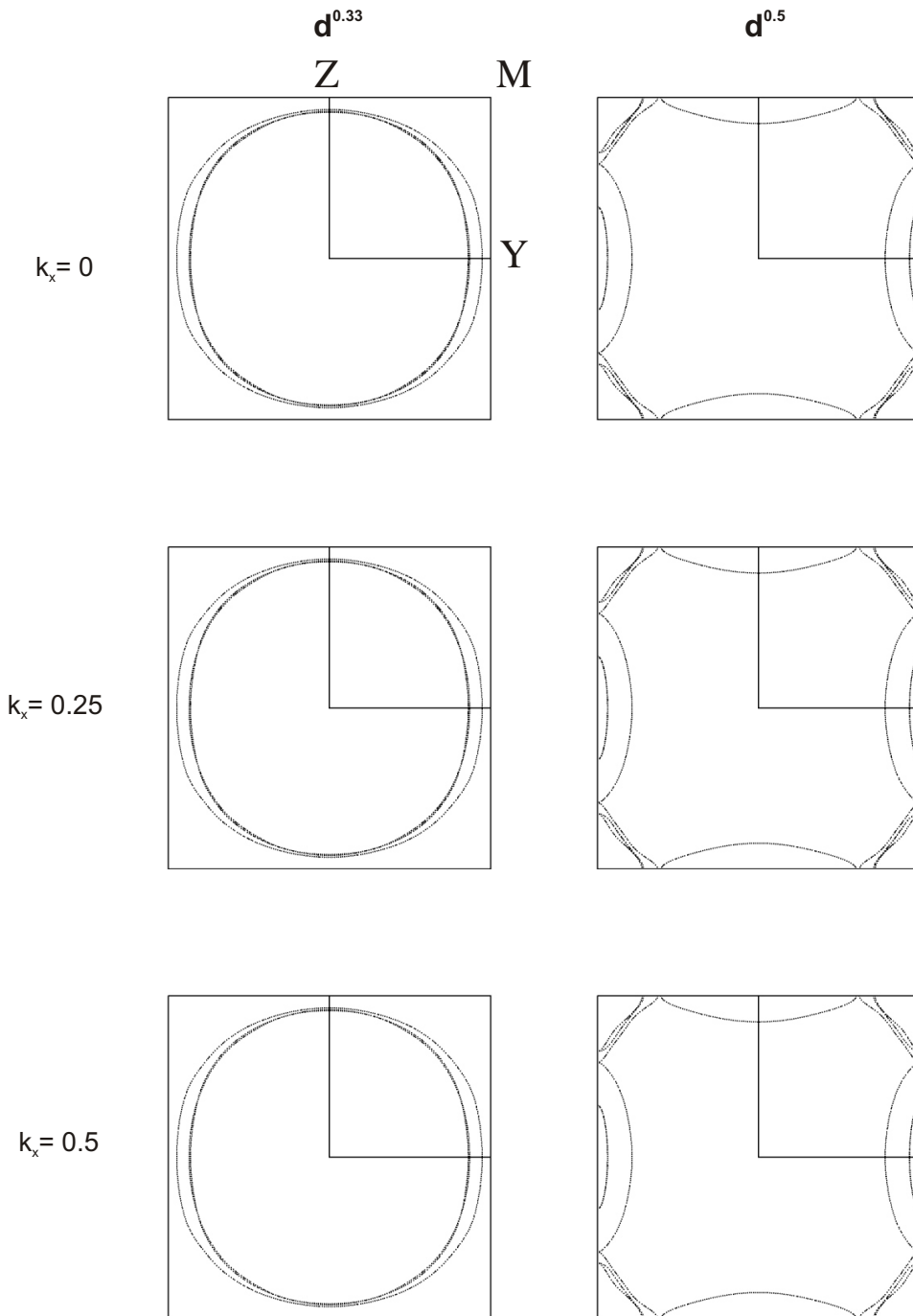


Figura 6.38. Superficie de Fermi del $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -X de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.33}$ y $d^{0.5}$.

de superconductividad, la superficie de Fermi está formada por bandas puramente bidimensionales. Las superficies de Fermi correspondientes a los niveles de dopaje realizados (menores de $d^{0.26}$) son prácticamente idénticas a las de la figura 6.38 para $d^{0.33}$, con la única diferencia de que el área de los círculos aumenta con la ocupación de las bandas y por lo tanto, con el grado de intercalación, con lo que el área de los círculos es algo menor.

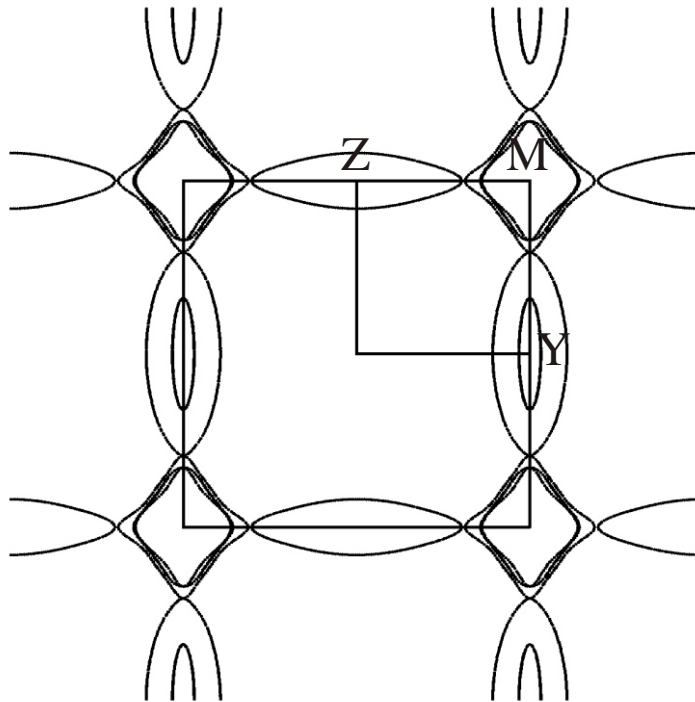


Figura 6.39. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ y una configuración electrónica $d^{0.5}$. Se muestra únicamente la sección $k_x = 0$ perpendicular a la dirección Γ -X de la zona de Brillouin.

Debido a que las bandas d_{xy} son prácticamente degeneradas y no presentan dispersión a lo largo de la dirección Γ -X de la zona de Brillouin, podemos considerar que la interacción entre las tres subcapas de octaedros de la triple capa es prácticamente despreciable y que la interacción entre las triples capas es también nula. Los electrones que llenan estas bandas d_{xy} , por efecto del dopaje, se repartirán de forma equivalente entre las tres capas de octaedros y se comportarán independientemente

unos de los otros. Los orbitales d_{xy} tienen simetría δ y su interacción es debida a los orbitales de polarización de los oxígenos apicales. Por lo tanto la dispersión de estas bandas en la zona de Brillouin casi no se ve afectada por el grado de piramidización de los octaedros. Por lo menos para niveles de intercalación de hasta $x = 1.5$ ($\equiv d^{0.5}$) tendremos siempre un sistema $2D$ con distribución electrónica prácticamente uniforme entre las tres capas de octaedros.

Estos resultados no parecen estar de acuerdo con la hipótesis planteada anteriormente [2] de que el hecho de que el compuesto $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ sea superconductor después de la intercalación mientras que el KLaNb_2O_7 no lo es, es debido a que en el compuesto con triple capa los electrones responsables de la superconductividad están localizados en la capa central de la triple capa y, por lo tanto, se hallan apantallados de los potenciales debidos al desorden de los cationes litio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no todos los electrones de la superficie de Fermi tienen que participar en la superconductividad del material. Si éste fenómeno es debido únicamente a los electrones de la capa central, la cantidad de electrones que estarían participando realmente en la superconductividad sería $1/3$ de los aportados por el dopaje efectuado. Según nuestros cálculos la naturaleza de los estados que dan lugar a la transición superconductor de estos compuestos es puramente bidimensional ya que tanto las interacciones entre las subcapas de la triple capa como las interacciones entre las triples capas son muy pequeñas. Desde este punto de vista, la naturaleza de la superficie de Fermi de los dos compuestos $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Li}_x\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ es la misma.

Posteriormente a los trabajos sobre la intercalación del $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, otros compuestos con triple capa y cuádruple capa han sido estudiados [218, 219, 221, 222]. Los compuestos $\text{Li}_x\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_x\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_x\text{RbSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Li}_x\text{CaSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ exhiben superconductividad, mientras que el $\text{Li}_x\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ no la presenta. El compuesto con cuádruple capa $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ tampoco la presenta. El valor de T_c no parece variar con el valor de x , una vez sobrepasado un valor umbral relativamente bajo (por ejemplo $x = 0.1$ para el $\text{Li}_x\text{CsSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$). Los valores de x para estos sistemas suelen ser inferiores a 1, lo que implica configuraciones de como máximo $d^{0.33}$ para los átomos metálicos.

De acuerdo con nuestro estudio, la naturaleza de las superficies de Fermi para

todos estos compuestos con triple capa es prácticamente idéntico. El compuesto con doble capa $\text{Li}_x\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ presenta estrictamente el mismo tipo de superficie de Fermi. Por otra parte, exactamente el mismo tipo de argumentos desarrollados para los compuestos con doble capa y triple capa pueden desarrollarse para compuestos con cuádruple capa y se llega a la conclusión de que con el tipo de estructura que presentan los compuestos con cuádruple capa, las superficies de Fermi deberían ser también las mismas. Hemos verificado esto mediante cálculos *tight-binding* Extended-Hückel.

En nuestra opinión, el hecho de que la T_c prácticamente no varíe con el valor de x hace que el factor determinante en la aparición de la superconductividad no pueda ser la densidad de estados en el nivel de Fermi. Para un sistema típicamente $2D$ como es el caso de las bandas d_{xy} de estos sistemas, la densidad de estados en función de la energía no puede permanecer constante. Por otra parte el hecho de que el compuesto con cuádruple capa no presente superconductividad sugiere que la necesidad de apantallar los electrones responsables de la superconductividad de los potenciales creados por el desorden de los cationes litio en el “gap” de van der Waals, tampoco es realmente el factor determinante. Creemos que la posible aparición de superconductividad en estos compuestos debe estar ligada a la naturaleza de las vibraciones de la red. Estas vibraciones deberían depender fuertemente del espesor de las capas y de la naturaleza de los cationes que se encuentran en su interior.

6.6.4. Conclusiones generales sobre los compuestos con triple capa

Nuestro estudio nos ha permitido elaborar un modelo teórico cualitativo que permite prever la naturaleza de la parte baja de las bandas t_{2g} de estos compuestos. La principal diferencia con los sistemas con doble capa es que las bandas $1D$ se encuentran a más baja energía. Por lo tanto, para ocupaciones relativamente bajas de las bandas t_{2g} , la superficie de Fermi debería contener contribuciones $1D$, con todo lo que esto implica para la física de estos sistemas. Sin embargo, estas contribuciones $1D$ sólo pueden aparecer si los octaedros de las capas externas no presentan distorsiones apicales fuertes. Además, a diferencia de lo que ocurría en los compuestos con doble capa, aún para la ocupación que corresponde a una configuración electrónica d^1 para el metal, estas contribuciones $1D$ no deberían encontrarse realmente en la superficie

de Fermi si las distorsiones apicales en las capas octaédricas externas son fuertes.

Dado la estructura cristalina del compuesto $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9.7}$ [214] prevemos para esta fase una superficie de Fermi conteniendo contribuciones $2D$ y $1D$ muy similares a las del compuesto con doble capa $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$. Por lo tanto, sería muy interesante estudiar la física a baja temperatura de esta fase metálica.

Finalmente, para compuestos con estructura como el $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, proponemos que la superficie de Fermi después de intercalación debería contener contribuciones puramente bidimensionales exactamente como en los compuestos de niobio con doble capa y que el factor determinante en la aparición de la superconductividad debe estar ligado al acoplamiento electrón-fonón.

6.7. Modelo cualitativo desarrollado para sistemas con cuádruple capa

Cuando aumentamos el número de capas perovskita (n) hasta cuatro, aparece un nuevo tipo estructural que nos permite el apilamiento de capas en estos óxidos laminares: el de las fases $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$. La diferencia entre esta estructura y las tratadas hasta el momento (Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson) recae en la dirección de apilamiento de las capas perovskita. Esta familia presenta apilamiento a lo largo de la dirección $\{110\}_p$ (p hace referencia a la celda unidad de la estructura perovskita), mientras que en los compuestos analizados en los apartados anteriores el apilamiento es a lo largo de la dirección $\{100\}_p$.

La estructura electrónica de las fases Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson con $n=4$ se puede deducir siguiendo el mismo razonamiento aplicado hasta ahora. La presencia de cuatro metales de transición por capa dará lugar a doce bandas en los niveles t_{2g} . Para un sistema ideal con octaedros regulares tendremos cuatro orbitales cristalinos degenerados asociados a los orbitales d_{xy} de carácter bidimensional y ocho orbitales cristalinos asociados a los orbitales d_{xz}/d_{yz} de comportamiento unidimensional. En el punto Γ las bandas d_{xy} serán las de menor energía y la desestabilización de las bandas d_{xz}/d_{yz} dependerá del grado de distorsión que presenten los octaedros, teniendo su valor mínimo en el caso de un entorno octaédrico regular. Por lo tanto, al igual que en los casos anteriores, dependiendo del grado de distorsión de los octa-

edros y del número de electrones que llenen los orbitales d , tendremos una superficie de Fermi puramente bidimensional o constituida por el solapamiento de superficies unidimensionales y bidimensionales. Debemos tener en cuenta que para un grado de intercalación dado (x) la cantidad de electrones que llenan los orbitales d por capa disminuye al aumentar n (número de capas), siguiendo una relación $\frac{x}{n}$. Para los niveles de intercalación a los que se ha llegado en estas fases, $x = 0.2-0.4$ [219, 223] y teniendo en cuenta que los compuestos de niobio con $n= 4$ presentan fuertes distorsiones apicales en las capas externas [223, 248] se puede prever que se llenaran exclusivamente las bandas d_{xy} de manera que la superficie de Fermi será el resultado de la superposición de circunferencias cerradas que le darán carácter bidimensional. Cálculos *tight-binding* Extended Hückel confirman este razonamiento.

Un sistema mucho más atractivo desde el punto de vista del análisis nos los ofrecen los compuestos de cuatro capas $A_nB_nX_{3n+2}$. En este caso no podemos utilizar el mismo modelo cualitativo para predecir la dispersión de bandas porque si bien también son sistemas laminares relacionados con la perovskita, la estructura de las capas es muy distinta. Es interesante analizar la naturaleza de las bandas t_{2g} en estos sistemas para contraponerlo con el esquema de bandas utilizado hasta ahora.

Las capas octaédricas de estos compuestos resultan del empaquetamiento en dos direcciones de una unidad de cuatro octaedros en *zig-zag* como se muestra en la figura 6.40. Estas unidades se repiten a lo largo de las direcciones a y c generando la capa M_4O_{14} .

Al igual que en los sistemas anteriores, para evaluar de forma cualitativa la dispersión de las bandas t_{2g} , debemos considerar el número de interacciones antienlazantes de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} con los orbitales p de los oxígenos. En este caso debemos tener en cuenta los cuatro átomos metálicos de la celda unidad y los distintos tipos de oxígenos: cuatro oxígenos exteriores (O_{ext}), tres interiores (O_{int}), tres compartidos (O_{comp}) y cuatro apicales (O_{ap}), todos ellos definidos en la figura 6.40.

Al tener cuatro átomos metálicos, en el punto Γ tenemos cuatro orbitales cristalinos correspondientes a los orbitales $d_{x^2-y^2}$. Como se aprecia en la figura 6.41, en todos los casos tenemos cuatro contribuciones antienlazantes (y) de los orbitales p de los oxígenos exteriores (O_{ext}) y no hay contribución por parte de los oxígenos

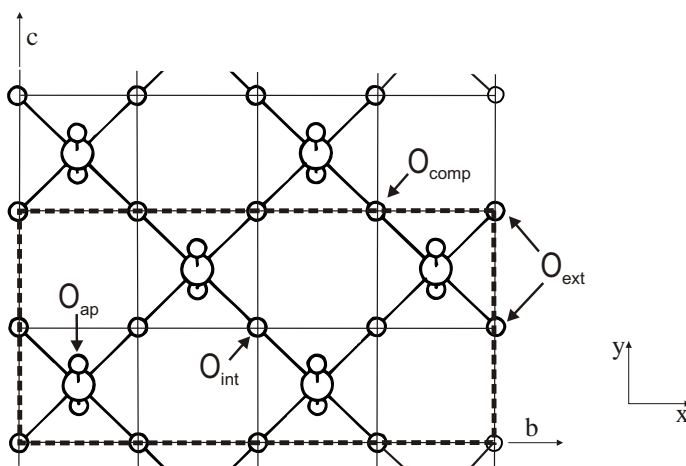


Figura 6.40. Esquema de una capa M_4O_{14} donde se indican los ejes de coordenadas utilizados. La celda unidad se indica mediante líneas discontinuas.

apicales (O_{ap}). La diferencia entre las cuatro combinaciones consiste en la aparición de dos contribuciones antienlazantes procedentes de un oxígeno O_{int} (Y) y un O_{comp} (Y) cada vez que hay un cambio de signo entre dos orbitales $d_{x^2-y^2}$ adyacentes. Por lo tanto, la separación entre cada uno de estos orbitales cristalinos y el siguiente será constante e igual a $2Y$. Ocurre exactamente lo mismo en el punto X de la zona de Brillouin porque debido a la simetría δ de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ en esta dirección ninguno de ellos se puede combinar con los oxígenos apicales.

En el punto Z , si tenemos en cuenta las operaciones de simetría del sistema, es fácil apreciar que las cuatro funciones de onda son en realidad degeneradas (Fig. 6.42). En este caso siempre tenemos ocho contribuciones tipo O_{ext} ($8y = 2Y$) sin embargo, al tener sólo dos orbitales d por unidad de celda esta desestabilización será realmente el doble ya que debido a la normalización los coeficientes asociados a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ son el doble y por lo tanto la interacción efectiva es el doble de la utilizada cuando los cuatro orbitales $d_{x^2-y^2}$ intervienen en el orbital cristalino. Por lo tanto, la energía asociada a estos orbitales es $4Y$.

Los orbitales d_{xz} y d_{yz} tienen las mismas interacciones antienlazantes con los oxígenos, por lo tanto nos centraremos en el análisis de uno de ellos. En la figura 6.43 se muestran las dos combinaciones más bajas en energía en el punto Γ generadas a

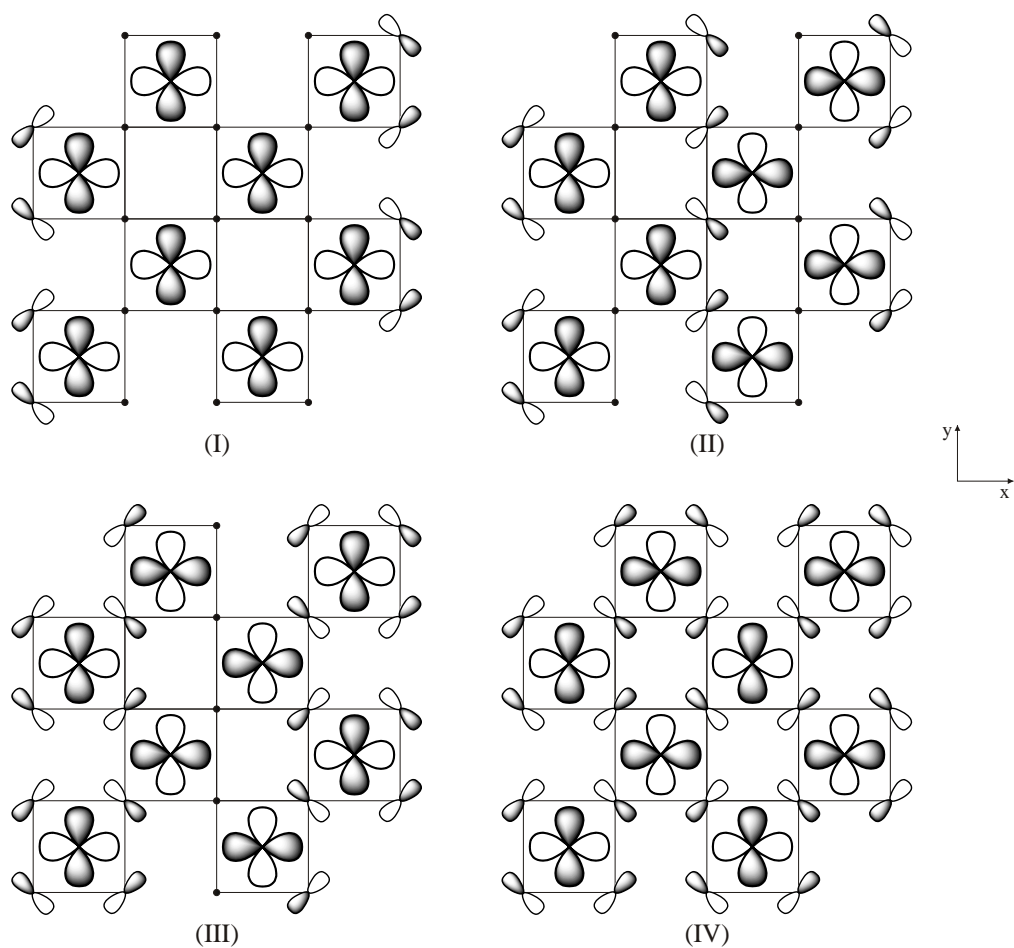


Figura 6.41. Orbitales cristalinos en el punto Γ para el orbital $d_{x^2-y^2}$.

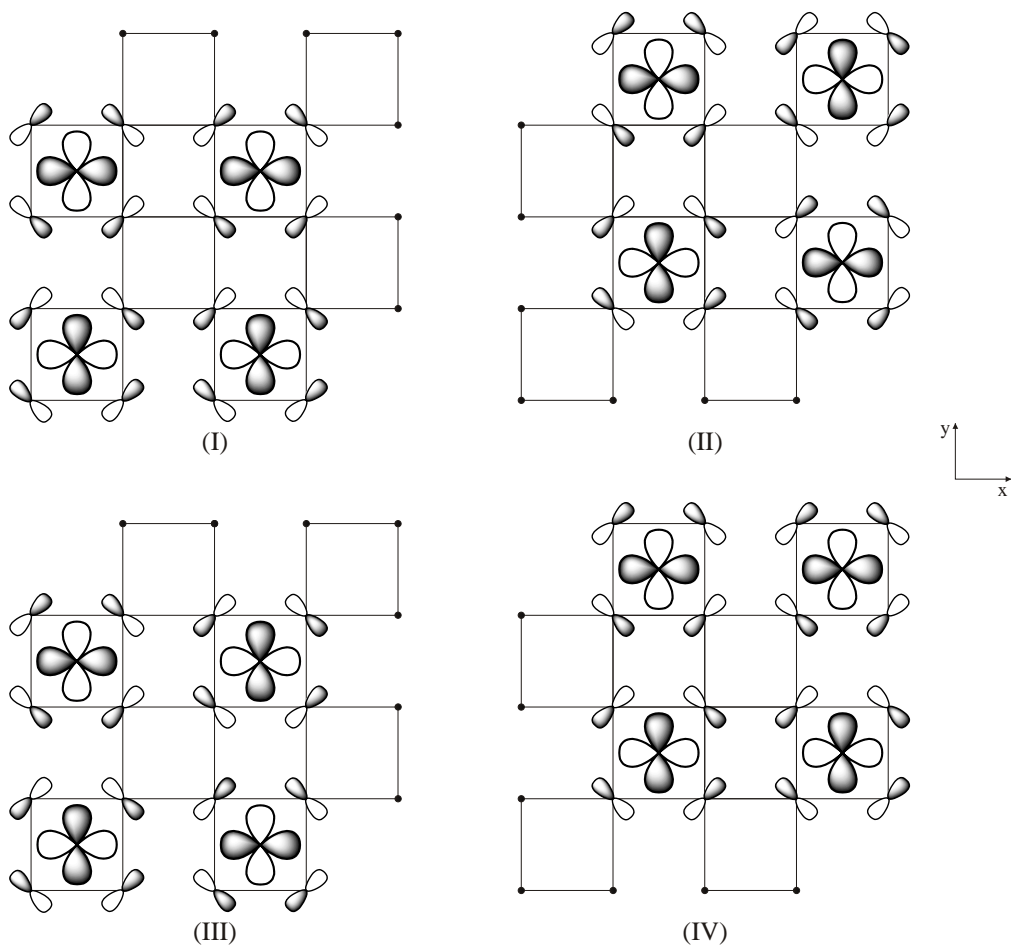


Figura 6.42. Orbitales cristalinos en el punto Z para el orbital $d_{x^2-y^2}$.

partir de los orbitales d_{yz} . Las otras dos se obtienen alternando el signo de los orbitales dentro de la celda. Existe un claro paralelismo con las funciones $d_{x^2-y^2}$ en el punto Γ ya que el número de interacciones es el mismo aunque con distinta simetría. El recubrimiento lateral que observamos en la figura 6.43 provoca una desestabilización que notaremos como Y' en el caso de los oxígenos compartidos y como y' en el caso de los oxígenos terminales. Es fácil ver que la desestabilización asociada a este tipo de recubrimiento es la mitad [253] del que hemos tenido en cuenta hasta ahora en los dos casos. Es decir, $Y' = \frac{1}{2}Y$ e $y' = \frac{1}{2}y$. Para obtener esta relación basta con considerar la forma de los orbitales t_{2g} octaédricos. La combinación más baja se caracteriza por una energía $4y' = 2y = \frac{1}{2}Y$. Cada una de las otras combinaciones se caracteriza por la existencia de dos interacciones adicionales de tipo Y' y por tanto, por una diferencia de energía respecto al nivel inferior de $2Y' = Y$.

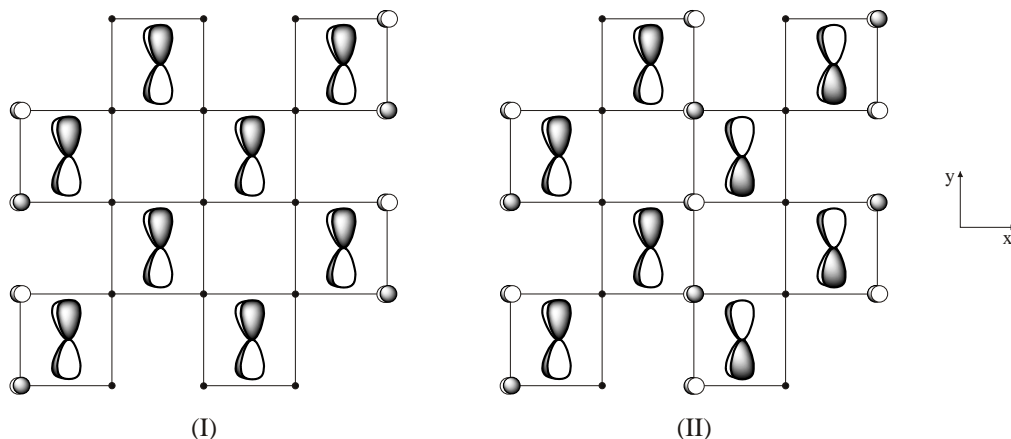


Figura 6.43. Orbitales cristalinicos de menor energía en el punto Γ para el orbital d_{yz} .

Cuando nos desplazamos hasta el punto X de la zona de Brillouin debemos añadir cuatro interacciones Y debidas a los oxígenos apicales (O_{ap}) que aparecen al alternar el signo de los orbitales d_{yz} en esta dirección. Consecuentemente todas las funciones se desestabilizan en $4Y$ en este punto.

Las bandas d_{yz}/d_{xz} no presentan dispersión a lo largo de la dirección Γ - Z porque tienen la misma cantidad y tipo de interacciones en los dos puntos. La figura 6.44 ilustra los dos orbitales cristalinicos de menor energía en el punto Z . En la representa-

ción se han tenido en cuenta las operaciones de simetría del sistema. Existen otras dos funciones idénticas en las que los orbitales d_{xz} han sido sustituidos por orbitales d_{yz} y viceversa.

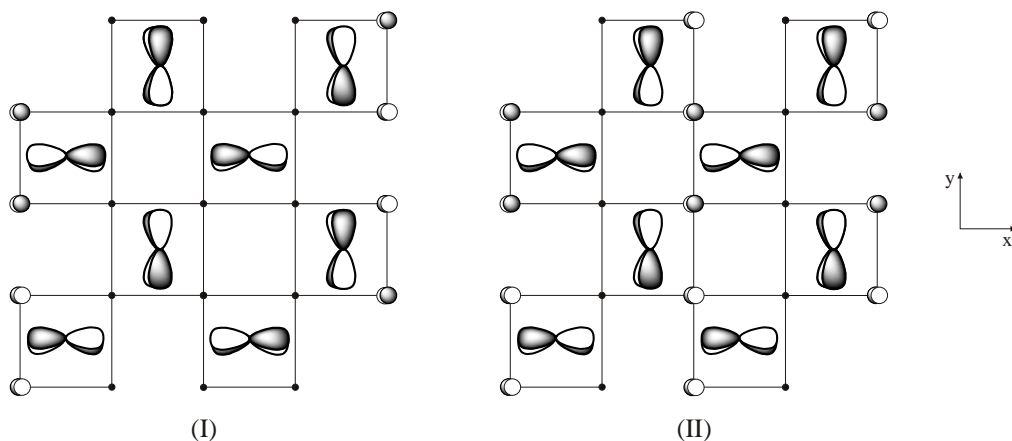


Figura 6.44. Orbitales cristalinos de menor energía en el punto Z.

La tabla 6.8 resume el conjunto de interacciones de los orbitales t_{2g} con los orbitales p del oxígeno para una capa M_4O_{14} ideal de octaedros regulares y la figura 6.45 muestra una representación esquemática de la dispersión de estas bandas.

En este caso los niveles más bajos en energía se encuentran en el punto Γ y son debidos a las bandas d_{xz}/d_{yz} . Los orbitales cristalinos $d_{x^2-y^2}$ tienen una energía $\frac{1}{2}Y$ mayor. Como se aprecia en la figura 6.45 todas las bandas tienen carácter unidimensional aunque presentan dispersión en distintas direcciones: las $d_{x^2-y^2}$ a lo largo de c y las d_{xz}/d_{yz} en la dirección a . Dependiendo del número de electrones que tenga el sistema, la superficie de Fermi será puramente unidimensional o tendrá carácter bidimensional debido a la presencia simultánea de bandas $1D$ en dos direcciones perpendiculares.

La figura 6.46 presenta la estructura de bandas calculada para un sistema de octaedros regulares Ta_4O_{14} , utilizando el método *tight-binding* Extended Hückel ($d_{Ta-O} = 1.95 \text{ \AA}$). Según este cálculo el cruce de bandas en la dirección Γ - X tiene lugar para una configuración electrónica $d^{0.2}$. Por lo tanto, esperamos un comportamiento metálico $1D$ para niveles de intercalación menores a $x = 0.8$ (recordemos que

Tabla 6.8. Contribuciones antienlazantes de los orbitales p del oxígeno por unidad M_4O_{14} en los orbitales cristalinos de tipo t_{2g} ($Y, y, Y', y'/N$ denotan la presencia/ausencia de dicha contribución).

Orbital	Punto ZB	O_{ext}	O_{int}	O_{comp}	O_{ap}	Energía desest.	
$d_{x^2-y^2}$	Γ	4y	3N	3N	4N	Y	
		4y	1Y	1Y	4N	3Y	
		4y	2Y	2Y	4N	5Y	
		4y	3Y	3Y	4N	7Y	
	X	4y	3N	3N	4N	Y	
		4y	1Y	1Y	4N	3Y	
		4y	2Y	2Y	4N	5Y	
		4y	3Y	3Y	4N	7Y	
	Z	8y (O_{ext})					4Y
		8y (O_{ext})					4Y
		8y (O_{ext})					4Y
		8y (O_{ext})					4Y
d_{xz}, d_{yz}	Γ	4y'	3N	3N	4N	0.5Y	
		4y'	1Y'	1Y'	4N	1.5Y	
		4y'	2Y'	2Y'	4N	2.5Y	
		4y'	3Y'	3Y'	4N	3.5Y	
	X	4y'	3N	3N	4Y	4.5Y	
		4y'	1Y'	1Y'	4Y	5.5Y	
		4y'	2Y'	2Y'	4Y	6.5Y	
		4y'	3Y'	3Y'	4Y	7.5Y	
	Z	4y'	3N	3N	4N	0.5Y	
		4y'	1Y'	1Y'	4N	1.5Y	
		4y'	2Y'	2Y'	4N	2.5Y	
		4y'	3Y'	3Y'	4N	3.5Y	

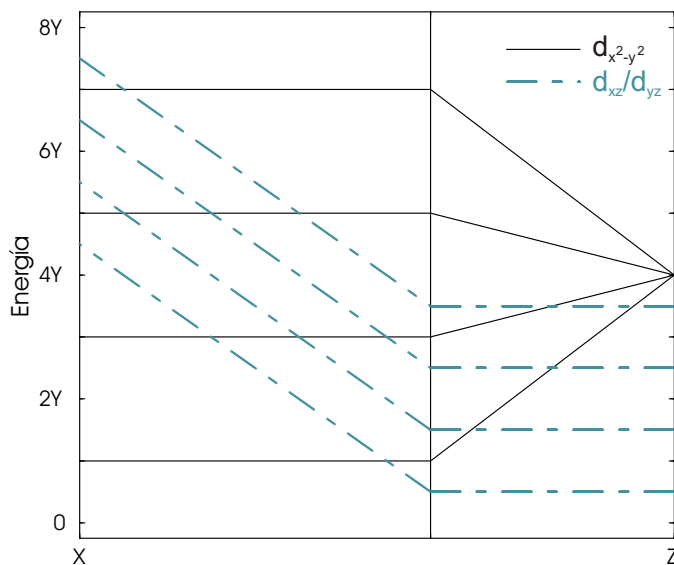


Figura 6.45. Estructura de bandas cualitativa para un sistema de octaedros ideales M_4O_{14} con estructura de tipo $A_2B_2O_7$.

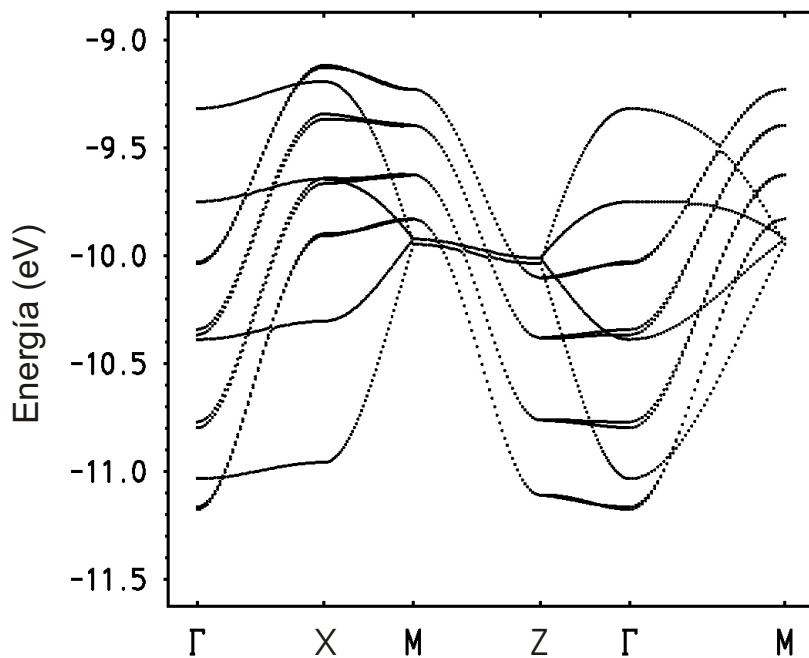


Figura 6.46. Estructura de bandas *tight-binding* Extended Hückel para una capa M_4O_{14} con octaedros regulares.

tenemos cuatro metales de transición por capa) y un metal bidimensional debido a la superposición de dos sistemas unidimensionales ortogonales para $x > 0.8$.

Aunque los tres tipos estructurales que hemos analizado: Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y $A_nB_nX_{3n+2}$ son sistemas laminares relacionados con la perovskita, su estructura electrónica es muy distinta y viene determinada por la dirección de corte de las capas con respecto a la estructura perovskita inicial. La distancia entre capas es del mismo orden para los tres compuestos y tiene un valor aproximado de $a_p/\sqrt{2}$ [19]. Contrariamente a lo que habíamos visto para las estructuras Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, en las fases $A_nB_nX_{3n+2}$ no tenemos ninguna banda propiamente bidimensional.

6.8. Estructura electrónica de fases $A_2B_2O_7$ ($n= 4$):

$Sr_2Ta_2O_7$ y $Sr_2Nb_2O_7$

El número de óxidos $A_nB_nX_{3n+2}$ con un único metal en la posición B que encontramos en la literatura es mucho menor que el que teníamos para las estructuras Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson. Se han descrito óxidos de titanio con lantánidos, $Ln_2Ti_2O_7$ [257–262] y óxidos de niobio y tántalo con elementos alcalinotérreos: $Sr_2Nb_2O_7$ [250, 263, 264], $Ca_2Nb_2O_7$ [249, 265–267] y $Sr_2Ta_2O_7$ [251, 264, 268, 269]. En la figura 6.47 se muestran las estructuras del $Sr_2Ta_2O_7$ y $Sr_2Nb_2O_7$ que son los compuestos escogidos para este estudio. Estos materiales presentan una transición de fase ferroeléctrica que implica ciertas distorsiones estructurales. Se conoce la estructura de la fase paraeléctrica [251] y ferroeléctrica [268] del compuesto de tántalo porque la transición de fase tiene lugar a baja temperatura (-107 °C). En cambio, para la fase de niobio sólo está descrita la estructura ferroeléctrica ya que la transición ocurre a temperaturas más elevadas ($T_c= 1342$ °C) [250].

Tomamos estas tres estructuras como modelos estructurales para estudiar la dependencia de las bandas más bajas en energía con la estructura del sistema, de manera similar a lo que expusimos en las secciones anteriores para las fases Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson. Aunque es un problema interesante, no estudiaremos aquí la naturaleza de la transición ferroeléctrica.

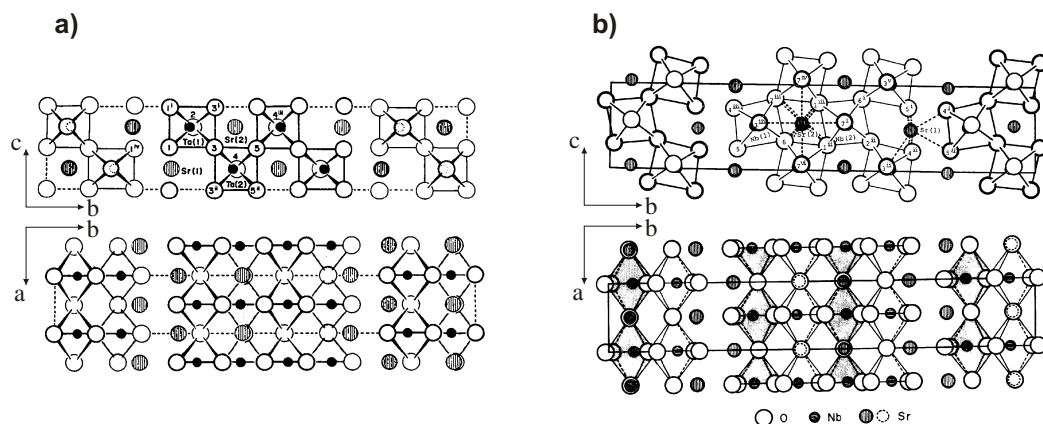


Figura 6.47. Estructura cristalina de a) $Sr_2Ta_2O_7$ [251] y b) $Sr_2Nb_2O_7$ a temperatura ambiente [250].

6.8.1. $Sr_2Ta_2O_7$: estructura a temperatura ambiente

La estructura de la fase paraeléctrica del $Sr_2Ta_2O_7$ (temperatura ambiente) es la más regular de las tres que analizaremos (véase figura 6.47). Sin embargo, debido al tipo de corte de la estructura perovskita, las fases que estudiamos en esta sección presentan distorsiones octaédricas más fuertes que las que se dan en las fases de Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson. Las distorsiones son mayores en la fase de baja temperatura (véase figura 6.51). Aunque a primera vista la estructura de bandas puede parecer complicada, no es así y se reproducen todas las características de nuestro modelo cualitativo. La estructura de bandas para este compuesto se presenta en la figura 6.48. En esta figura las bandas más bajas indicadas con una A provienen de los orbitales d_{xz}/d_{yz} y las indicadas con una B provienen de los orbitales $d_{x^2-y^2}$. Debemos tener en cuenta que tenemos el doble de bandas que en el cálculo *tight-binding* (Fig. 6.46) porque la celda utilizada contiene dos unidades $A_4B_4O_{14}$ ($Z=4$). Además, debido a las distorsiones que presenta el $Sr_2Ta_2O_7$ los orbitales d_{xz}/d_{yz} no son exactamente equivalentes y se desdoblán en dos pares de bandas casi degeneradas. Si se consideran estos hechos, la estructura de bandas de la figura 6.48 reproduce todos los resultados esenciales de la figura 6.46 y, por lo tanto, del modelo cualitativo. En las figuras 6.49 y 6.50 se presentan las superficies de Fermi para las

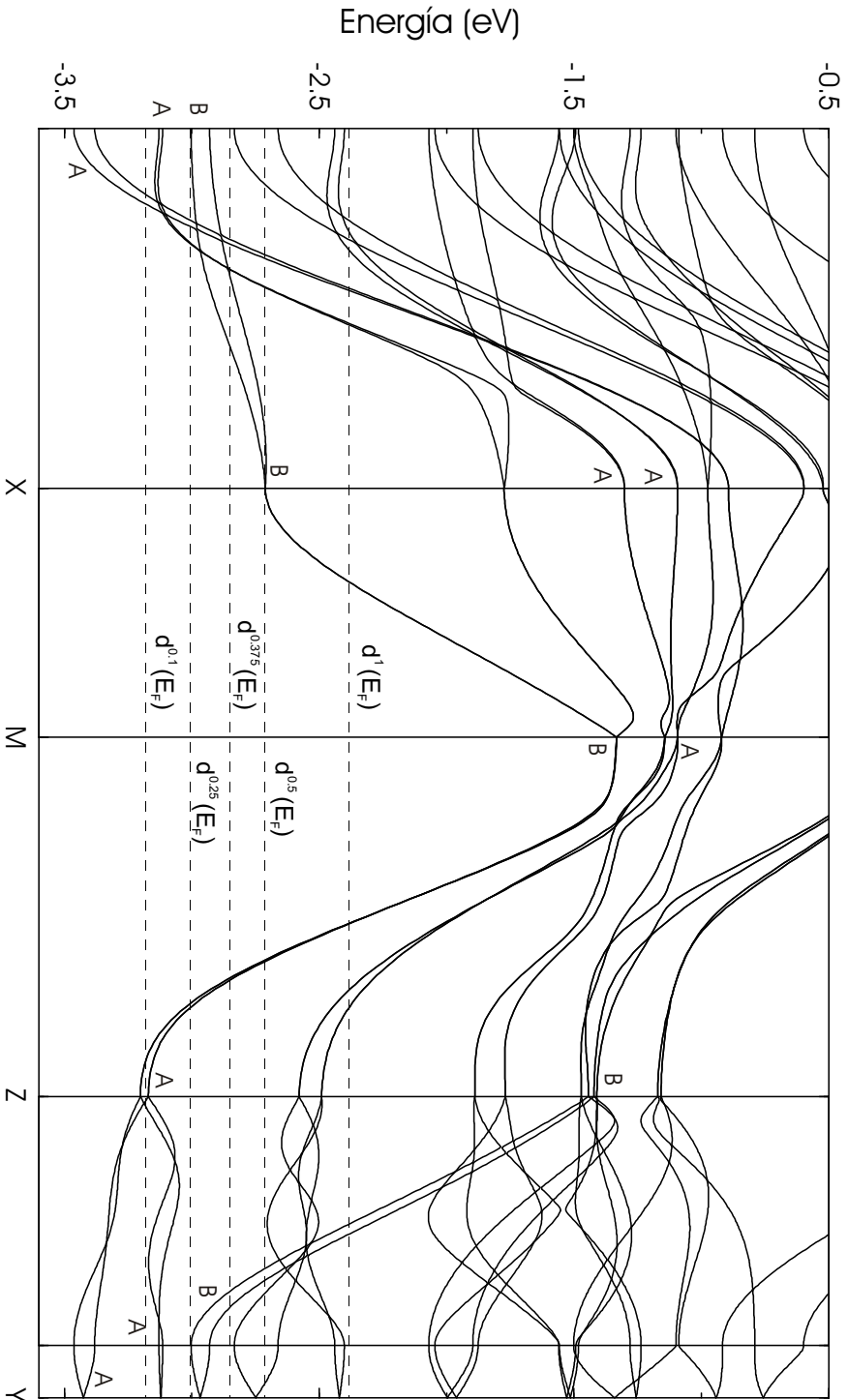


Figura 6.48. Estructura de bandas del Sr₂Ta₂O₇ a temperatura ambiente. $\Gamma = (0, 0, 0)$, X = (1/2, 0, 0), M = (1/2, 0, 1/2), Z = (0, 0, 1/2), Y = (0, 1/2, 0). Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi (E_F) para configuraciones electrónicas $d^{0.1}$, $d^{0.25}$, $d^{0.375}$, $d^{0.5}$ y d^1 .

configuraciones electrónicas $d^{0.1}$, $d^{0.25}$, $d^{0.375}$, $d^{0.5}$ y d^1 . Para facilitar el análisis en la figura 6.48 se indican los niveles de Fermi correspondientes a estas configuraciones mediante líneas discontinuas.

La forma de las superficies se mantiene al variar k_y como se muestra para un número de electrones correspondientes a una configuración $d^{0.1}$ en la figura 6.49. En consecuencia, podemos concluir que las interacciones intercapas tampoco son realmente importantes en este caso y que la forma de la superficie de Fermi viene determinada únicamente por las distorsiones octaédricas de la cuádruple capa. Esta superficie corresponde a un metal unidimensional con conductividad en la dirección a tal como habíamos previsto en base al modelo cualitativo. Este comportamiento se conserva hasta una configuración electrónica de $d^{0.25}$ (que corresponde a un grado

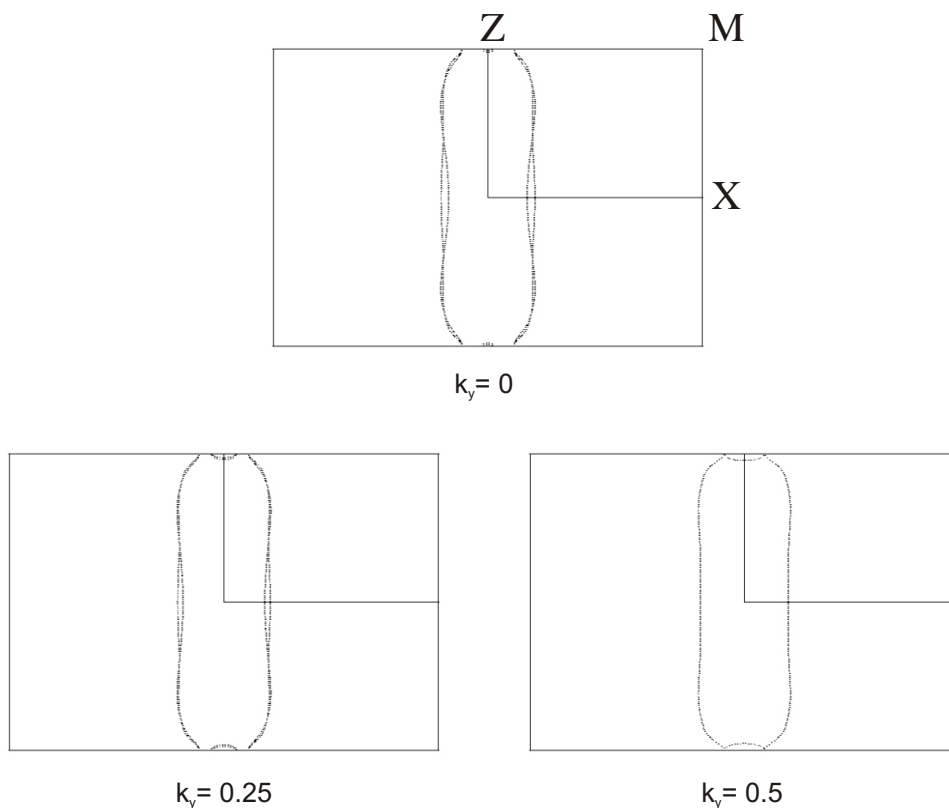


Figura 6.49. Superficie de Fermi del $Sr_2Ta_2O_7$ a temperatura ambiente, calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -Y de la zona de Brillouin y configuración electrónica $d^{0.1}$.

de intercalación de $x = 1$). Al aumentar el número de electrones desde los asociados a una configuración $d^{0.1}$ hasta $d^{0.25}$ doblamos el número de contribuciones *pseudo-1D* que contiene la superficie de Fermi y a partir de este valor empezamos a llenar los orbitales $d_{x^2-y^2}$. En el cálculo *tight-binding* habíamos determinado que el corte entre los dos tipos de bandas unidimensionales tenía lugar para valores de aproximadamente $d^{0.2}$. Como suele ocurrir siempre que empezamos a cortar una banda *pseudo-1D* por su parte más baja, esta contribución aparece como una contribución cerrada, aunque se aprecie claramente su origen *1D*. Al aumentar el llenado de las bandas el carácter *1D* aparece claramente.

Aunque aumentar cantidad de electrones de las bandas t_{2g} implicaría grados

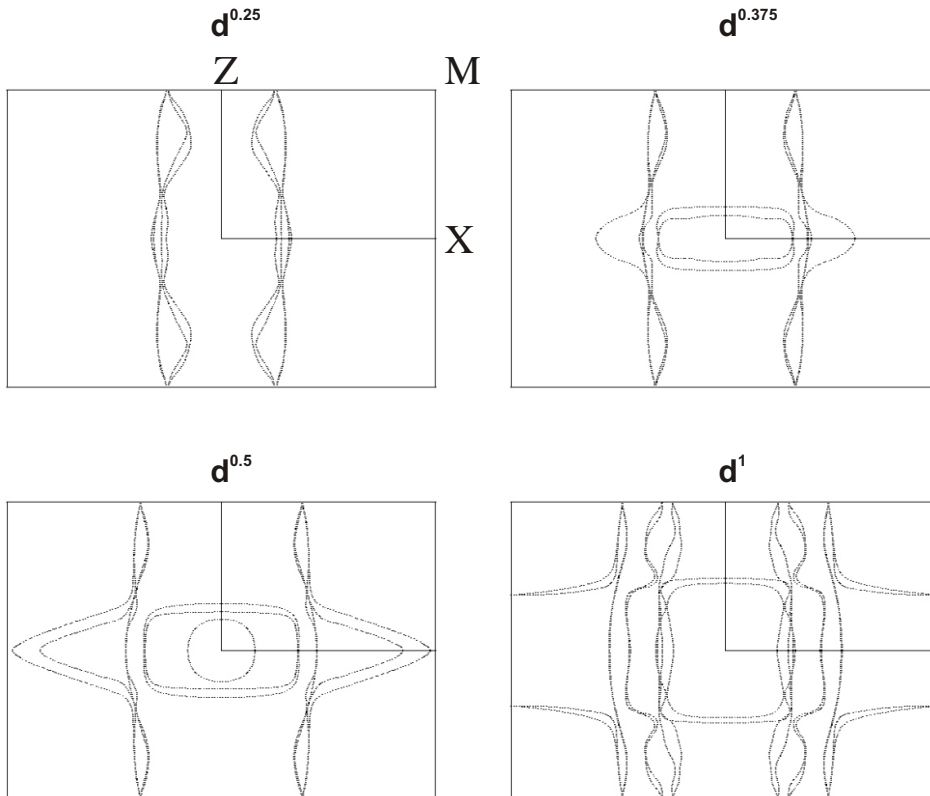


Figura 6.50. Superficies de Fermi del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente, calculadas para la sección $k_y = 0$ perpendicular a la dirección Γ -Y de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.25}$, $d^{0.375}$, $d^{0.5}$ y d^1 .

de intercalación superiores a los que podría aportar un metal alcalino por capa $A_4B_4O_{14}$, consideraremos configuraciones electrónicas superiores a $d^{0.25}$ para caracterizar todo el espectro de superficies de Fermi que pueden presentar estas estructuras. No es descartable la posibilidad de obtener fases metálicas de este tipo incluso sin necesidad de dopaje. En la figura 6.50 se puede apreciar la aparición de las bandas unidimensionales procedentes de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ en la superficie correspondiente a $d^{0.375}$ si bien como hemos comentado, al principio son contribuciones cerradas. La naturaleza $1D$ de estas bandas se hace evidente al seguir aumentando el número de electrones como se muestra para $d^{0.5}$ y d^1 . De estos resultados se deduce que para configuraciones d^1 del metal, este tipo de estructuras presenta la superficie de Fermi típica de los compuestos que exhiben el fenómeno del “hidden-nesting” [253, 270, 271].

Cuando la superficie de Fermi está formada por la superposición de las contribuciones de los tres orbitales t_{2g} , el sistema presenta carácter metálico bidimensional aunque la conductividad es mayor en una de las direcciones (en este caso la dirección a) del espacio real porque la superficie de Fermi contiene más estados en la dirección perpendicular a esta dirección. La diferencia entre una superficie de Fermi de carácter bidimensional formada por bandas puramente bidimensionales, como las d_{xy} en las estructuras Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, o por la superposición de bandas $1D$ ortogonales, se encuentra en que en el segundo caso podemos tener inestabilidades de la superficie de Fermi a baja temperatura, debidas al “nesting”, y que dan lugar a *ondas de densidad de carga* u *ondas de densidad de spin*, que son propias de los sistemas $1D$. Es decir, estos sistemas son estructuralmente bidimensionales porque contienen capas octaédricas y son también bidimensionales desde el punto de vista de la conductividad ya que exhibirán comportamiento metálico en cualquier dirección del plano (ac), pero pueden presentar fenómenos físicos asociados a sistemas $1D$ a baja temperatura. En este sentido, sería extremadamente interesante la posibilidad de preparar compuestos de este tipo con una configuración d^1 . Las pocas fases conocidas que presentan el fenómeno del “hidden-nesting”, los bronce monofosfatos de tungsteno, el bronce violeta KMo_6O_{17} y las fases de Magnéli Mo_4O_{11} [205, 272], han sido objeto de múltiples estudios durante las últimas décadas debido a esta particularidad.

6.8.2. $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$: estructura a 123K

El $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ presenta una transición de fase ferroeléctrica que provoca el desplazamiento de los átomos de tántalo del centro de los octaedros, como se ilustra en la figura 6.51. Al igual que en los compuestos anteriores la pérdida de regularidad de los octaedros favorece la interacción de los orbitales d de las bandas t_{2g} con los orbitales p de los oxígenos provocando su desestabilización. El tipo de distorsión en la fase de baja temperatura afecta algo más a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ que a los d_{xz} y d_{yz} . El resultado es que las bandas $d_{x^2-y^2}$ se desestabilizan un poco respecto a las bandas d_{xz} y d_{yz} .

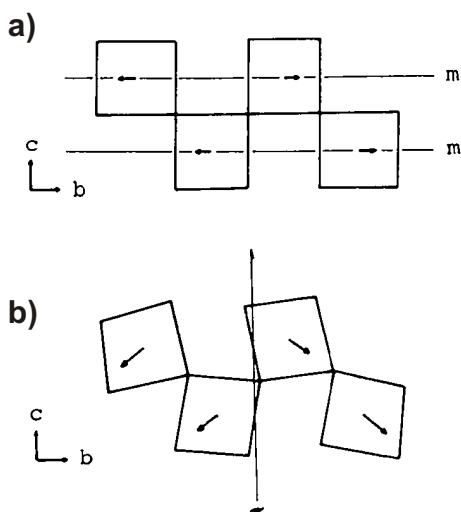


Figura 6.51. Representación esquemática del cambio estructural de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ entre las temperaturas: a) 298 K y b) 123K. Las flechas indican el desplazamiento de los átomos de tántalo respecto al centro de los octaedros [268].

No se incluye la estructura de bandas de la fase ferroeléctrica del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ porque es muy similar al mostrado en la figura 6.48. En la figura 6.52 se presenta la superficie de Fermi para la configuración electrónica $d^{0.2}$ que es la que se obtendría con los niveles de intercalación utilizados en los niobatos superconductores [216]. En estas condiciones tendríamos un compuesto prácticamente unidimensional con conductividad en la dirección a . Esta superficie de Fermi es idónea para dar lugar a inestabilidades de tipo *ondas de densidad de carga* y posiblemente transiciones

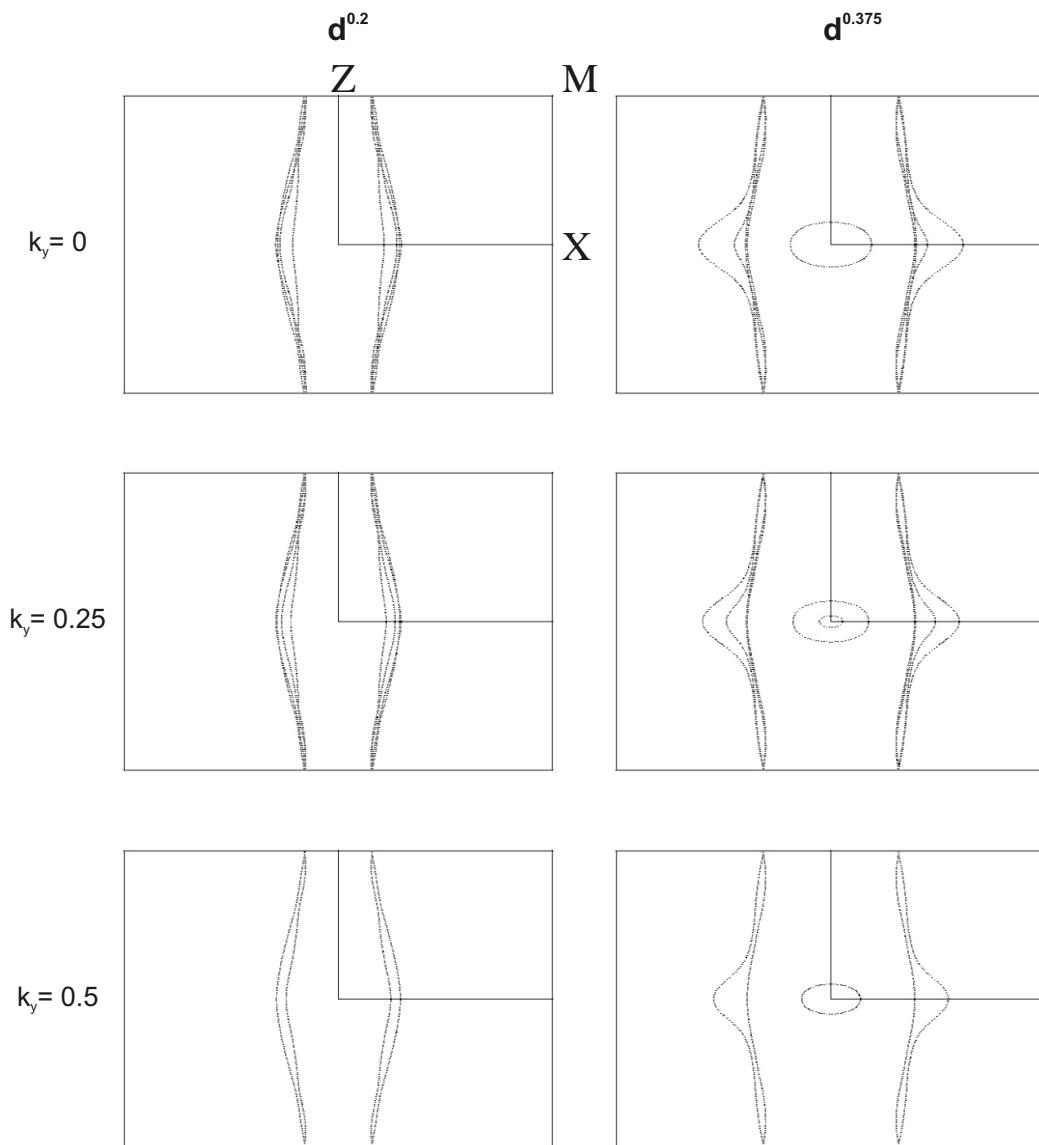


Figura 6.52. Superficie de Fermi del $Sr_2Ta_2O_7$ a 123K, calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -Y de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.2}$ y $d^{0.375}$.

metal-aislante a baja temperatura. Debido a la desestabilización de las bandas $d_{x^2-y^2}$ necesitamos tener más electrones d que en la fase paraeléctrica para encontrarnos con el cruce de las bandas d_{xz}/d_{yz} ($d^{0.36}$). En la figura 6.52 se incluye la superficie de Fermi para $d^{0.375}$ en la que se empieza a identificar la parte $1D$ de los orbitales cristalinos correspondientes a los orbitales $d_{x^2-y^2}$.

6.8.3. $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: estructura a temperatura ambiente

Si seguimos desplazando los átomos metálicos del centro de los octaedros en el sentido de la figura 6.51 llegamos a la estructura del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente. Debido a la fuerte distorsión que presenta esta estructura, el cruce de las bandas $d_{x^2-y^2}$ con las d_{xz}/d_{yz} tiene lugar para una configuración electrónica aún mayor, $d^{0.4}$. Para ilustrar el efecto de la distorsión en este tipo de estructuras se presentan las superficies de Fermi de las configuraciones electrónicas $d^{0.2}$, $d^{0.375}$ utilizadas también para la fase de tántalo, en las que se aprecia el carácter perfectamente unidimensional del sistema (Fig. 6.53).

6.8.4. Conclusiones generales sobre los sistemas con cuádruple capa

En el caso de los compuestos de cuádruple capa con estructuras Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, el tratamiento cualitativo es una simple extensión del desarrollado en las secciones anteriores. Aunque la existencia de bandas $1D$ debería ponerse de manifiesto para ocupaciones electrónicas aún más bajas que en los compuestos con triple capa, las fuertes distorsiones apicales observadas en los compuestos actualmente conocidos hacen prever superficies de Fermi $2D$ para sus compuestos de intercalación.

En el caso de una cuádruple capa como la que se da en los compuestos $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, etc., la situación es muy distinta. Estos sistemas contienen bandas únicamente $1D$ aunque en direcciones ortogonales. Los posibles compuestos de intercalación de este tipo de fases debería tener carácter $1D$ con mejor conductividad a lo largo de la dirección a . Este carácter $1D$ se acentúa en las fases distorsionadas de baja temperatura.

Sería interesante estudiar la intercalación de estos compuestos ya que para grados de intercalación usuales, los compuestos podrían exhibir inestabilidades electrónicas

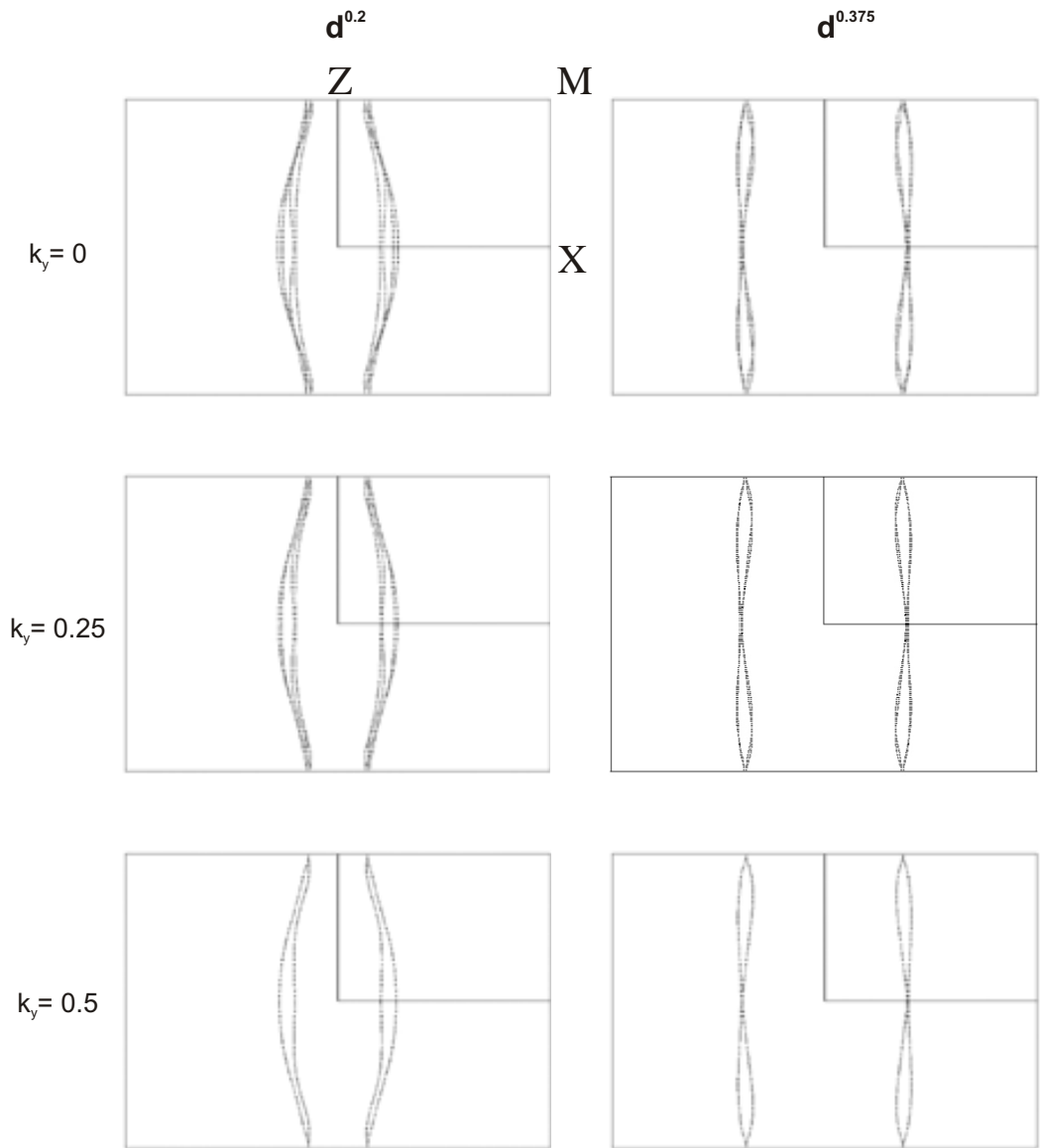


Figura 6.53. Superficie de Fermi del $Sr_2Nb_2O_7$, calculada para distintas secciones perpendiculares a la dirección Γ -Y de la zona de Brillouin y configuraciones electrónicas $d^{0.2}$ y $d^{0.375}$.

del tipo *ondas de densidad de carga*. Asimismo, sería muy interesante intentar la preparación de fases de este tipo con una configuración d^1 para el metal ya que deberían exhibir el fenómeno del “hidden-nesting”.

6.9. Recapitulación, papel del desorden y consecuencias para los oxinitruros

En este capítulo hemos estudiado la naturaleza de las bandas t_{2g} para algunos sistemas oxídicos laminares con estructuras relacionadas con la perovskita. De nuestro estudio se desprende que estos compuestos deberían presentar carácter metálico para ocupaciones electrónicas de las bandas t_{2g} correspondientes a configuraciones entre d^0 y d^1 para los metales de transición.

La naturaleza de las bandas parcialmente ocupadas, y por lo tanto responsables del carácter metálico, puede predecirse de forma sencilla mediante el esquema cualitativo que hemos elaborado. En el caso de las fases Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson pueden darse bandas $1D$ y $2D$ parcialmente llenas o únicamente $2D$ en función de las distorsiones octaédricas. En cambio, en compuestos laminares con estructuras como el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, las bandas t_{2g} son únicamente de tipo $1D$ aunque en direcciones ortogonales. Según el tipo de ocupación electrónica únicamente un tipo de bandas o las dos pueden estar parcialmente ocupadas. Las implicaciones de estos resultados han sido expuestos a lo largo de este capítulo en las conclusiones parciales para cada tipo de capas y no las repetiremos aquí.

Sí queremos hacer hincapié en el hecho de que en las fases intercaladas de estos compuestos laminares hay distintas fuentes de desorden. Este desorden puede dar lugar a una localización electrónica y, en consecuencia, a una conductividad activada. La localización electrónica debida al desorden es muy frecuente en los casos en los que hay una baja densidad de electrones (o de huecos) y se denomina localización de Anderson [273, 274]. Este tipo de localización puede ser el origen del comportamiento semiconductor de fases Ruddlesden-Popper o Dion-Jacobson con un grado de intercalación muy bajo ya que en este caso se reunirán las condiciones necesarias para que esto ocurra: baja densidad de portadores electrónicos y desorden.

Dejando aparte las posibles vacantes de oxígeno, las principales fuentes de desor-

den son las que provienen de la distribución catiónica en los “gaps” de van der Waals y en los huecos en el interior de las capas octaédricas. Un ejemplo bien documentado de localización electrónica debida a desorden catiónico en los “gaps” de van der Waals es el de las fases $\text{Na}_{2-x+y}\text{Ca}_{\frac{x}{2}}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ obtenidas a partir del $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [275]. Las propiedades de transporte de estas fases, que exhiben carácter semiconductor, muestran el comportamiento típico de los sistemas con localización de Anderson.

La segunda fuente de desorden es independiente de la intercalación y proviene de la ocupación de las posiciones catiónicas en las cavidades del interior de las capas perovskita. En algunas fases estas posiciones están ocupadas de forma estadística por dos tipo de cationes. Este es el caso de los compuestos con cuádruple capa $\text{NaCa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ o $\text{RbCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ [223, 248]. Al estar en los huecos de la propia capa, el potencial de desorden que este hecho introduce tiene un efecto mayor sobre los electrones de conducción. Por lo tanto, en estos casos puede darse un carácter semiconductor para grados de intercalación no muy elevados. De hecho, no puede descartarse que la existencia de este tipo de desorden sea también el origen de la ausencia de superconductividad en el compuesto con cuádruple capa $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ [219]. Estudios estructurales precisos son necesarios para este compuesto para ver si efectivamente hay algún tipo de desorden en las posiciones catiónicas en el interior de las capas octaédricas.

La discusión sobre el posible efecto del desorden sobre las propiedades de transporte de estas fases laminares, nos lleva a reconsiderar el caso de algunos oxinitruros discutidos en capítulos anteriores. Aunque el modelo de banda rígida es más cuestionable en el caso de la sustitución de un átomo de oxígeno de los octaedros por un átomo de nitrógeno, puede darnos una primera aproximación al problema.

El estado de oxidación formal del niobio en la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ es +4.72, que corresponde a una configuración electrónica $d^{0.28}$, y para el compuesto dopado con lantano, asumiendo una estequiometría $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{NbO}_3\text{N}$, sería de +4.8, lo que corresponde a una configuración electrónica $d^{0.2}$. Mediante el afinamiento por el método Rietveld de los datos de neutrones para el primer compuesto, se ha podido determinar que los nitrógenos están situados en los planos ecuatoriales de los octaedros. Es decir, estamos en una situación con desorden en la misma capa octaédrica con un número de electrones relativamente bajo, lo que nos indica que es difícil que

el estado metálico pueda convertirse en el estado fundamental.

Sin embargo, el estudio cualitativo para la capa octaédrica MO_4 sugiere que en algunas condiciones el estado metálico probablemente podría ser el estado fundamental incluso con pocos electrones en las bandas t_{2g} , como es el caso de las estequiometrías obtenidas. El problema principal de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ es que el desorden tiene lugar en los planos ecuatoriales de los octaedros. Dado el bajo número de electrones en las bandas t_{2g} , estos electrones estarán casi exclusivamente en la banda d_{xy} que tiene contribuciones de los oxígenos ecuatoriales pero no apicales. Es decir, que el desorden afecta directamente a la mayor parte de los electrones de conducción. Aunque experimentalmente puede ser difícil de lograr, la situación sería mucho más favorable si los nitrógenos estuvieran en la posición apical. En este caso, la banda d_{xy} no se vería afectada por la sustitución mientras que sí lo serían las bandas d_{xz} y d_{yz} . La sustitución de algunos oxígenos apicales por nitrógenos, desestabilizaría las bandas d_{xz} y d_{yz} (es decir las bandas $1D$) con respecto a la banda d_{xy} (es decir la banda $2D$). De esta forma, todos los electrones de conducción estarían en una banda a la que contribuyen los oxígenos ecuatoriales pero no las posiciones apicales y por lo tanto, los electrones de conducción serían mucho más inmunes al desorden. En estas condiciones es posible que el estado metálico pudiera ser estabilizado. Las posiciones apicales están ocupadas por nitrógenos en el caso del oxinitruro $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$ [140, 141], lo que sugiere que la sustitución parcial de las posiciones apicales quizá sea posible.

Finalmente querríamos apuntar que el modelo cualitativo que hemos desarrollado para todas las fases laminares que hemos estudiado puede ser útil a la hora de planear la síntesis de oxinitruros metálicos, ya que nos da un esquema fácilmente utilizable para predecir donde se concentrarán los electrones de conducción. Dado que para muchos de los sistemas con varias capas que hemos considerado, los electrones de conducción están en bandas formadas por los orbitales d_{xy} del metal y los orbitales p de los oxígenos ecuatoriales, parece necesario poder sustituir las posiciones apicales a fin de tener la máxima probabilidad de eludir la localización de Anderson que conduce al carácter activado de la conductividad.