

Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristaloquímica y estructura electrónica

Memoria presentada por **Gerard Tobías Rossell**
para optar al título de Doctor por la
Universidad Autónoma de Barcelona
dentro del programa de Ciencia de Materiales.
Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Directores: Dra. Amparo Fuertes Miquel
Prof. Enric Canadell Casanova

Tutor: Dr. Lluís Escriche Martínez

Bellaterra, Mayo de 2004



**Universitat
Autònoma
de Barcelona**

Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Campus de la UAB
08193 Bellaterra (Barcelona)

Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química
08193 Bellaterra (Barcelona)

Dra. AMPARO FUERTES MIQUEL, Investigadora Científica y Prof. ENRIC CANADELL CASANOVA, Profesor de Investigación del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC)

CERTIFICAN

Que Gerard Tobías Rossell, licenciado en Ciencias, Sección Química, ha realizado bajo su dirección el trabajo que lleva por título “Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristalografía y estructura electrónica”, el cual se recoge en esta memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad Autónoma de Barcelona.

Y para que así conste, firman el presente certificado.

Bellaterra, 14 de Mayo de 2004

Dra. Amparo Fuertes Miquel Prof. Enric Canadell Casanova

A mis padres

A mis abuelos

*“You have learned today something that Nature
already knew thousands of years ago”*

Prof. John D. Corbett, 2002

Agradecimientos

Hay distintas personas que merecen mucho más que un simple agradecimiento porque sin ellas el presente trabajo no habría sido posible.

En primer lugar me gustaría agradecer de forma muy especial a la Dra. Amparo Fuertes y el Prof. Enric Canadell la dirección del trabajo experimental y teórico respectivamente que he realizado a lo largo de mi estancia en el centro. A la Dra. Amparo Fuertes por su dedicación y seguimiento día a día, por la confianza mostrada, y su trato amigable. Al Prof. Enric Canadell por disponer siempre de tiempo aún sin tenerlo realmente, por permitirme trabajar con una gran variedad de materiales y por su soporte y orientación tanto a nivel personal como profesional.

La siguiente persona a la que querría expresar mi gratitud es el Dr. Pablo Ordejón, con el que inicié mi trabajo de investigación en el ICMAB, y me ha introducido y guiado en el mundo de SIESTA.

I would like to thank Prof. Gustaaf van Tendeloo for accepting me for a three months stay in his laboratory (EMAT -Electron Microscopy for Materials Science- in Antwerp, Belgium) and for supervising the high resolution electron microscopy (HREM) work presented in this Thesis as well as to Dr. Oleg Lebedev for taking the HREM pictures. I would also like to thank both of them for their good sense of humor and friendship, and for sharing with me some good belgian beers. During my stay I was able to learn a lot about the simulation and interpretation of the acquired HREM images. A special hug for Freddy and Marianne for helping me so much during my stay. Thanks to Marta and Rubén for all the time we spent together *in* and *out* the laboratory, as well as to the other “EMATers” for making me feel at home: Ann, Wim, Bert, Benny, Emanuela, Peggy, Sabine, Pavel, André, Leona, Ludo, Roger, ...

I would like to thank Prof. John D. Corbett, for his warm hospitality during both of my three months stays at the Ames Laboratory (Iowa, United States). In this half a year period, I had the opportunity to work with the “welding system” in order to prepare lithium and sodium doped yttrium oxychloride materials and characterize them (the results obtained are not included in the present work since these materials are not related to the perovskite structure). It was a real pleasure to learn about solid state chemistry with Prof. Corbett, who for me is much more than a very well known scientist. I would like to thank Dr. Ling Chen for her help in the laboratory and also to the other colleagues in Ames; my Italian roommate Alessandro, and also to Shirley, Beth, Amie, Brett, Yuriy, Qisheng, Olivier, Delphine, Vik and Mike.

Entre las personas que han colaborado directamente en el presente trabajo, me gustaría agradecerle a Judith Oró por iniciarme en la microscopía electrónica de transmisión, así como por su contribución en la caracterización de las muestras por difracción de electrones. Al Prof. Daniel Beltrán (ICMUV), Prof. Juan Rodríguez Carvajal (LLB, CEA-CNRS) y al Dr. Carlos Frontera por el afinamiento mediante el método Rietveld de los datos de difracción de rayos X y neutrones obtenidos. Al Prof. Benjamín Martínez, Prof. Xavier Obrados, Dra. Nieves Casañ y Dra. Rosa Palacín por la adquisición e interpretación de las medidas de susceptibilidad magnética. A Javi Campos, Joan Esquiús, Jordi Gil, Pep Basses (UB) y Xavier Alcobé (UB) por la adquisición de los difractogramas de difracción de rayos X en polvo.

Al Prof. Carles Miravittles por la aceptación en el Instituto, y al Prof. Jaume Casabó por sugerirme que contactara con los grupos de investigación del ICMAB. Al Dr. Lluís Escriche por aceptar ser el tutor del presente trabajo. Al Ministerio de Educación y Ciencia por la dotación económica dentro del proyecto PB98-1424-C02.

Al Prof. Alfredo Segura de la Universidad de Valencia, con el que ha sido un placer trabajar en diversas colaboraciones, y al Dr. Albert Figueras por su amistad.

A todos los compañeros y visitantes del grupo de Estado Sólido por el buen ambiente de trabajo, su amistad y compañerismo. A parte de los nombrados anteriormente, debo mencionar al Dr. Pedro Gómez, la Dra. Mónica Lira, Belén, David, Jordi, Montse, Corina, Barbora y los excompañeros de grupo o visitantes: Karina, Roberto, Juan Antonio, Eva, Antonio, Mike, Mikhail y Víctor.

También a los compañeros del grupo de Estructura Electrónica de Materiales, en especial al Dr. Eduardo Hernández, a Marcin, Eduardo, Natalia, Marc, Josep M^a, y Rubén por su ayuda y consejos con los ordenadores, y de forma muy afectuosa al Dr. José Luis de los Mozos por el buen recuerdo que nos ha dejado, debido a su eficacia y su especial sentido del humor.

La lista sería interminable cuando pienso en todos los amigos que he conocido a lo largo de estos años. Con miedo a dejarme a más de uno, querría agradecer los buenos momentos que hemos pasado juntos con Gemma, Óscar, David, Anna, Júlia, Andrea, Eli, Lluïsa, Arantxa, Anna, Isaac, Mónica, Cecilia, José Ángel, Gemma, Santiso, ... Al personal de administración, mantenimiento y servicios: Trini, Toni, Tònia, Vicente, Maria, Rebeca, José, Josep, Eva, Nilita, por facilitar y hacer más agradable la estancia en el centro. También quiero agradecer a Javier, Juan Carlos y Nacho la ayuda en informática. A todos los integrantes del coro del ICMAB por ayudarme a desconectar de la ciencia, especialmente a Raúl por compartir la dirección del mismo.

A mis amigos de Manresa, de la Universidad y del Conservatorio, por su amistad. Especialmente a Montse Márquez por su comprensión, apoyo y estima.

A mi maestro y amigo Sr. Josep M^a Serra, por sus sabios consejos, así como a los distintos profesores que he tenido porque a parte de la materia impartida siempre se aprende algo más.

La redacción de este trabajo habría sido mucho más dura sin la paciencia, ayuda y cariño de Belén. Gracias por estar aquí, compartiendo el día a día conmigo.

Y con mucho aprecio a mis padres, por estar siempre a mi lado. Por su total entrega, dedicación y soporte en todo momento. Por sus consejos, educación, orientación y estima desde la infancia. Gracias a ellos puedo dedicarme a lo que realmente me gusta. A mi hermana Ester y a Marc por todos los momentos que hemos compartido así como por hacerme tío del guapísimo Martí. También quiero agradecer al resto de familiares su ayuda incondicional y aprecio mostrados.

Índice general

Introducción. Objetivos generales y motivación del trabajo	XIII
1. Antecedentes bibliográficos	1
1.1. Estructuras relacionadas con la perovskita	1
1.1.1. Clasificación de las perovskitas laminares	2
1.2. Nitruros	5
1.3. Oxinitruros de metales de transición	9
1.4. Superconductividad en cupratos, en otros óxidos laminares y en sistemas no oxídicos	11
1.5. Metodologías para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos .	15
2. Técnicas experimentales	19
2.1. Síntesis de las muestras	19
2.1.1. Reactivos utilizados	19
2.1.2. Sistema de amonólisis	20
2.1.3. Síntesis en tubo sellado de sílice amorfa	22
2.1.4. Manipulación de sustancias sensibles al aire	24
2.1.5. Preparación de muestras reducidas	26
2.1.6. Sinterización de las muestras	26
2.2. Difracción de rayos X	26
2.3. Difracción de neutrones	27
2.4. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)	28
2.5. Análisis químico	28
2.5.1. Análisis elemental	28

2.5.2. Plasma de inducción acoplado (ICP)	29
2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	29
2.6.1. Difracción de electrones (ED)	30
2.6.2. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	31
2.6.3. Análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS)	31
2.7. Propiedades físicas	32
2.7.1. Susceptibilidad magnética	32
2.7.2. Resistividad eléctrica	33
3. Métodos de cálculo utilizados	35
3.1. Cálculos SIESTA	35
3.2. Cálculos Extended Hückel	37
I Preparación de oxinitruros de niobio y tántalo de la familia Ruddlesden-Popper (SrO)(SrMO₂N)_n	39
4. Síntesis y caracterización del compuesto Sr₂NbO₃N	41
4.1. Síntesis	41
4.1.1. Método de amonólisis	41
4.1.2. Síntesis en tubo sellado de sílice amorfa	44
4.2. Estabilidad de las muestras en aire	45
4.3. Determinación de la estequiometría. Análisis térmico	46
4.4. Difracción de electrones	53
4.5. Determinación de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones	53
4.6. Estudio microestructural de la fase Sr ₂ NbO _{3+x} N _{1-x}	62
4.7. Modificación del estado de oxidación del niobio en la fase n= 1	78
4.7.1. Tratamiento de las muestras en atmósferas reductoras	78
4.7.2. Ensayos de dopaje con lantano	89
4.8. Medidas de susceptibilidad magnética y resistividad	92

5. Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$, y de la fase homóloga de tántalo, $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$	93
5.1. Síntesis	93
5.2. Determinación de la estequiometría. Análisis térmico	96
5.3. Difracción de electrones y difracción de rayos X	97
5.4. Estudio microestructural del compuesto $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$. HREM	100
5.5. Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$	100
5.5.1. Difracción de rayos X y difracción de electrones	102
5.6. Conclusiones	105
II Estructura electrónica de fases laminares relacionadas	109
6. Efecto del dopaje en óxidos laminares con estructuras de tipo perovskita	111
6.1. Interés del estudio de estos compuestos	111
6.1.1. Elección de los óxidos estudiados	115
6.2. Modelo cualitativo desarrollado y comparación con cálculos <i>tight-binding</i> para sistemas de una y dos capas	117
6.2.1. Orbitales cristalinos y orbitales de Bloch	119
6.2.2. Modelo cualitativo para las bandas t_{2g} de una capa MO_4 ideal	121
6.2.3. Modelo cualitativo para dos capas perovskita ideales, M_2O_7 .	126
6.3. Verificación de la validez del sistema de cálculo: $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$	132
6.4. Compuestos con $n= 2$	136
6.4.1. KLaNb_2O_7	137
6.4.2. $\text{Rb}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$	141
6.4.3. $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$	145
6.4.4. $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$	149
6.4.5. Conclusiones generales sobre los sistemas con doble capa . . .	152
6.5. Modelo cualitativo para sistemas con triple capa	153
6.6. Compuestos con $n= 3$	158
6.6.1. $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	160
6.6.2. $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	163

6.6.3.	$\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	167
6.6.4.	Conclusiones generales sobre los compuestos con triple capa .	172
6.7.	Modelo cualitativo desarrollado para sistemas con cuádruple capa . .	173
6.8.	Estructura electrónica de fases $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($n= 4$)	182
6.8.1.	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$: estructura a temperatura ambiente	183
6.8.2.	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$: estructura a 123K	188
6.8.3.	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: estructura a temperatura ambiente	190
6.8.4.	Conclusiones generales sobre los sistemas con cuádruple capa	190
6.9.	Recapitulación, papel del desorden y consecuencias para los oxinitruros	192
A.	Publicaciones	197
A.1.	Publicaciones a las que ha dado lugar el presente trabajo	197
A.2.	Publicaciones realizadas paralelamente al presente trabajo	198
	Bibliografía	201

Índice de figuras

1.1. Representación esquemática de la estructura perovskita (ABX_3).	2
1.2. Formación de perovskitas laminares a partir de la estructura perovskita cúbica $3D$	3
1.3. Representación de estructuras de perovskitas laminares	4
1.4. Combinación de reacciones topoquímicas para perovskitas laminares	6
1.5. Estructura del $LiNiN$	8
1.6. Estructura del $La_3V_2N_6$ a lo largo de la dirección a	9
1.7. Estructura de algunos cupratos superconductores con sus respectivas temperaturas críticas.	12
1.8. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del diamante dopado con boro.	14
2.1. Ciclo térmico utilizado para la preparación de SrN_x	20
2.2. Sistema de amonólisis.	21
2.3. Sistema de vacío.	23
2.4. Diagramas de difracción de rayos X de SrO para diferentes tiempos de exposición en aire.	24
2.5. Representación esquemática del método de rotación para la reconstrucción de la red recíproca de un cristal.	31
4.1. Difractograma de rayos X de polvo de la fase $Sr_2NbO_{3-x}N_x$	42
4.2. Difractogramas de rayos X de polvo de la fase $Sr_2NbO_{3-x}N_x$ en presencia de oxígeno o agua.	43

4.3. Difractogramas de rayos X de polvo durante la preparación de la muestra $\text{Sr}_2\text{NbO}_y\text{N}_x$ en tubo sellado de sílice amorfa.	44
4.4. Difractogramas de rayos X de polvo de la muestra $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$ para diferentes tiempos de exposición en aire.	46
4.5. Difractograma de rayos X de polvo del patrón SrNbO_2N	47
4.6. Termogramas no isoterms de la fase $n=1$ en atmósfera de oxígeno y aire.	50
4.7. Termograma isoterms de la fase $n=1$ en atmósfera de oxígeno ($800\text{ }^\circ\text{C}$). 51	
4.8. Termograma isoterms de la fase $n=1$ en atmósfera de oxígeno ($391\text{ }^\circ\text{C}$). 52	
4.9. Difractograma de rayos X de polvo correspondiente al producto obtenido en el termograma 4.7.	52
4.10. Microfotografías de difracción de electrones para $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$	53
4.11. Diagramas de difracción de rayos X observado y calculado para la fase $n=1$	54
4.12. Modelo estructural para el término $n=1$	55
4.13. Diagramas de difracción de neutrones observado y calculado para la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$	57
4.14. Diagramas calculados de difracción de neutrones para la fase $n=1$	59
4.15. Diagrama ORTEP de la celda unidad para la fase $n=1$	60
4.16. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la fase $n=1$	63
4.17. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la fase $n=1$	63
4.18. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución, difracción de electrones y representación esquemática de la estructura simulada para el compuesto $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$	64
4.19. Imágenes calculadas para la estructura $n=1$	65
4.20. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observan intercrecimientos de otros miembros.	66
4.21. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observa un intercrecimiento de la fase $n=2$	67
4.22. Series focales para la simulación del intercrecimiento de la fase $n=2$. 69	
4.23. Series focales e interpretación de la imagen observada.	70

4.24. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de una muestra de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ en la que se observa el intercrecimiento de la fase $n=4$	71
4.25. Interpretación de la imagen observada.	71
4.26. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observan intercrecimientos de las fases $n=2$ y $n=3$. . .	72
4.27. Interpretación de la imagen observada.	73
4.28. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observan fronteras en escalón.	74
4.29. Interpretación de la imagen observada.	75
4.30. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observa la presencia de dominios de fase perovskita. . .	76
4.31. Interpretación de la imagen observada.	77
4.32. Termograma de reducción de la muestra $n=1$ en atmósfera de Ar/H_2 en régimen no isoterma.	79
4.33. Termograma de reducción de la muestra $n=1$ en atmósfera de Ar/H_2 en régimen isoterma.	80
4.34. Difractograma de rayos X de polvo de la fase $n=1$ después de ser tratada en atmósfera de Ar/H_2	80
4.35. Termograma isoterma en oxígeno de la fase $n=1$, después del tratamiento de la figura 4.33.	82
4.36. Posibles mecanismos de eliminación de átomos de oxígeno en estructuras de tipo perovskita.	83
4.37. Análisis termogravimétrico y térmico-diferencial de la perovskita laminar $\text{H}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$	84
4.38. Microfotografías de difracción de electrones para la muestra $n=1$ reducida.	85
4.39. Diagramas de difracción de rayos X observado y calculado para la fase $n=1$ después del tratamiento en atmósfera de Ar/H_2	87
4.40. Difractograma de rayos X de polvo de la muestra $n=1$ dopada con lantano.	90
4.41. Análisis de XEDS de un cristal de la muestra $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{NbO}_3\text{N}$	91

4.42. Difracción de electrones correspondiente al cristal analizado por XEDS en la figura 4.41.	91
5.1. Difractogramas de rayos X en polvo correspondientes a diferentes etapas de la síntesis de $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$	94
5.2. Descomposición de la fase n= 2 para diferentes tiempos de exposición en aire.	95
5.3. Análisis termogravimétrico de la fase n= 2 en atmósfera de oxígeno en condiciones dinámicas.	96
5.4. Análisis termogravimétrico de la fase n= 2 en atmósfera de oxígeno en condiciones isoterma.	97
5.5. Microfotografías de difracción de electrones para la fase n= 2.	98
5.6. Afinamiento del perfil del diagrama de difracción de rayos X en polvo para la obtención de los parámetros de celda de la fase n= 2.	98
5.7. Modelo estructural para la fase n= 2.	99
5.8. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase n= 2.	101
5.9. Difractograma de rayos X de polvo de la muestra de composición $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$	103
5.10. Difracción de electrones de $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$	104
5.11. Difracción de electrones de SrTaO_2N y $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$	104
6.1. Diagrama de orbitales moleculares para un entorno octaédrico regular	118
6.2. Esquema de una capa MO_4 y primera zona de Brillouin asociada. . .	121
6.3. Orbitales cristalinos para el orbital d_{xy} en los puntos Γ , X y M. . . .	122
6.4. Orbitales cristalinos para el orbital d_{xz} en los puntos Γ , X y M. . . .	122
6.5. Orbitales cristalinos para el orbital d_{yz} en los puntos Γ , X y M. . . .	123
6.6. Estructura de bandas cualitativa para una capa de octaedros compartiendo vértices (MO_4).	124
6.7. Cadena ideal de octaedros MO_5	124
6.8. Estructura de bandas <i>tight-binding</i> para la cadena de octaedros MO_5 . . .	125
6.9. Esquema de una capa M_2O_7 y primera zona de Brillouin asociada. . .	127
6.10. Combinaciones de orbitales t_{2g} asociados a la interacción entre capas. .	127

6.11. Estructura de bandas cualitativa para una doble capa de octaedros compartiendo vértices, M_2O_7	128
6.12. Estructura de bandas <i>tight-binding</i> Extended Hückel para una doble capa de octaedros ideales Ta_2O_7	130
6.13. Estructura de bandas <i>tight-binding</i> Extended Hückel para una doble capa de octaedros Ta_2O_7 con una distorsión en los enlaces Ta- O_{ap}	131
6.14. Celda unidad del $RbLaNb_2O_7$ y cálculo FLAPW de su estructura de bandas.	133
6.15. Primera zona de Brillouin del $RbLaNb_2O_7$ y estructura de bandas calculada mediante el programa SIESTA.	134
6.16. Superficie de Fermi del $RbLaNb_2O_7$	135
6.17. Estructura de las fases $n= 2$ estudiadas.	136
6.18. Estructura cristalina del $KLaNb_2O_7$	138
6.19. Estructura de bandas calculada para el $KLaNb_2O_7$	139
6.20. Superficie de Fermi del $KLaNb_2O_7$	140
6.21. Estructura de bandas calculada para el $Rb_2LaNb_2O_7$	142
6.22. Plegamiento de una banda unidimensional al doblarse la celda unidad	143
6.23. Superficie de Fermi del $Rb_2LaNb_2O_7$	144
6.24. Estructura de bandas calculada para el $Li_2SrNb_2O_7$	146
6.25. Superficie de Fermi del $Li_2SrNb_2O_7$	148
6.26. Estructura de bandas calculada para el $Sr_3V_2O_7$	150
6.27. Superficie de Fermi del $Sr_3V_2O_7$	151
6.28. Combinaciones posibles de los orbitales d_{xz} con los orbitales p de los oxígenos apicales en el caso de triple capa M_3O_{10}	154
6.29. Estructura de bandas cualitativa para una capa de octaedros compartiendo vértices (M_3O_{10}).	155
6.30. Estructura de bandas t_{2g} <i>tight-binding</i> Extended Hückel para una triple capa de octaedros ideales Ta_3O_{10}	156
6.31. Estructura de bandas <i>tight-binding</i> Extended Hückel para una triple capa de octaedros Ta_3O_{10} con distorsión en los enlaces Ta- O_{ap}	157
6.32. Estructura de las fases $n= 3$ estudiadas.	159
6.33. Superficie de Fermi del $Ca_4Ti_3O_{10}$	161

6.34. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	162
6.35. Estructura de bandas calculada para el $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	164
6.36. Superficie de Fermi del $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	165
6.37. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	166
6.38. Superficie de Fermi del $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	169
6.39. Superficie de Fermi (incluyendo la primera zona de Brillouin y sus primeros vecinos) para el $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	170
6.40. Esquema de una capa M_4O_{14}	175
6.41. Orbitales cristalinos en el punto Γ para el orbital $d_{x^2-y^2}$	176
6.42. Orbitales cristalinos en el punto Z para el orbital $d_{x^2-y^2}$	177
6.43. Orbitales cristalinos de menor energía en el punto Γ para el orbital d_{yz}	178
6.44. Orbitales cristalinos de menor energía en el punto Z	179
6.45. Estructura de bandas cualitativa para un sistema de octaedros ideales M_4O_{14} con estructura de tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$	181
6.46. Estructura de bandas <i>tight-binding</i> Extended Hückel para una capa M_4O_{14} con octaedros regulares.	181
6.47. Estructura cristalina de las fases $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente	183
6.48. Estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente.	184
6.49. Superficie de Fermi del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente.	185
6.50. Superficies de Fermi del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente.	186
6.51. Representación esquemática del cambio estructural de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ entre 298 K y 123K.	188
6.52. Superficie de Fermi del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a 123K.	189
6.53. Superficie de Fermi del $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	191

Índice de tablas

1.	Algunas propiedades electrónicas y cristaloquímicas del nitrógeno y del oxígeno.	XIV
3.1.	Configuración electrónica y radios de corte utilizados para la generación de los pseudopotenciales.	36
3.2.	Exponentes y parámetros utilizados en los cálculos <i>tight-binding</i> Extended Hückel.	37
4.1.	Resultados de análisis mediante XEDS de la fase n= 1.	48
4.2.	Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento de la fase n= 1 obtenidos por difracción de rayos X.	56
4.3.	Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento de la fase n= 1 obtenidos por difracción de neutrones.	58
4.4.	Comparación de algunos parámetros cristalográficos de $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ con respecto a $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$	61
4.5.	Condiciones utilizadas en el estudio de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de Ar/H ₂	81
4.6.	Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento de la fase n= 1, tratada en Ar/H ₂ , obtenidos por difracción de rayos X.	88
6.1.	Efecto del dopaje y sustitución catiónica en la estructura de algunas fases estudiadas.	115
6.2.	Óxidos con estructuras laminares relacionadas con la perovskita.	116

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	123
6.4. Contribuciones antienlazantes de los orbitales p del oxígeno por celda unidad en una cadena de octaedros MO_5	126
6.5. Parámetros representativos de los óxidos de doble capa perovskita estudiados.	137
6.6. Parámetros representativos de los óxidos de triple capa perovskita estudiados.	160
6.7. Comparación de los entornos octaédricos de los niobios en $KCa_2Nb_3O_{10}$ y $CsCa_2Nb_3O_{10}$	168
6.8. Contribuciones antienlazantes de los orbitales p del oxígeno por unidad M_4O_{14} en los orbitales cristalinos de tipo t_{2g}	180

Introducción. Objetivos generales y motivación del trabajo

El presente trabajo de investigación se enmarca en una línea iniciada en 1996 en el Laboratorio de Química de Estado Sólido del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (C.S.I.C.), basada en la síntesis y caracterización de nuevas fases inorgánicas nitruradas de metales de transición con diversas aplicaciones. En primer lugar cabría responder a la siguiente pregunta:

¿Por qué los nitruros?

En la tabla 1 se presentan algunas propiedades electrónicas y cristaloquímicas de los aniones N^{-3} y O^{-2} . Es bien conocido que los óxidos de metales de transición constituye un grupo de compuestos enormemente investigados debido a la gran variedad de composiciones, estructuras cristalinas y propiedades físicas que presentan. Son generalmente muy estables termodinámicamente, y los de los metales de valencia más estable se preparan con relativa facilidad, a presión atmosférica y en atmósferas asequibles en la mayoría de laboratorios de química de estado sólido. Los nitruros son termodinámicamente mucho menos estables que los óxidos debido a la elevada energía de enlace $\text{N}\equiv\text{N}$ y a la afinidad electrónica desfavorable para formar el anión N^{-3} . Ello conduce a que la síntesis de los nitruros metálicos no sea, en términos generales, fácilmente abordable. Se requieren temperaturas elevadas de activación, pero a dichas temperaturas el enlace metal-nitrógeno pierde estabilidad, por lo que en muchos casos se utilizan temperaturas moderadas que conllevan necesaria-

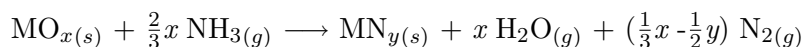
mente tiempos de reacción muy largos. Muchos de los reactivos utilizados (nitruros binarios, metales) son a menudo inestables, así como lo son los propios productos, hecho que complica necesariamente los métodos preparativos. Sin embargo, esta desventaja aparente tiene como consecuencia inmediata que los materiales nitrurados están mucho menos investigados que los materiales oxídicos. El nitrógeno presenta propiedades electrónicas como polarizabilidad y electronegatividad, así como características cristaloquímicas -radios iónicos, índices de coordinación- muy próximas a las del oxígeno. Ello permite que ambos aniones puedan sustituirse mutuamente en las mismas posiciones cristalográficas, formando disoluciones sólidas, y en general que los nitruros y oxinitruros complejos puedan presentar los mismos tipos estructurales que los óxidos- por ejemplo, perovskita, fluorita, pirocloro, espinela, etc. En este sentido nos podemos plantear diseñar nuevos edificios cristalinos de fases nitruradas de metales de transición que presenten estructuras similares a las de los óxidos con aplicaciones por sus propiedades magnéticas, catalíticas, conductividad electrónica o iónica, superconductividad, como materiales para baterías, como dieléctricos, ferroeléctricos, etc. Las citadas propiedades se modifican necesariamente por dos factores relevantes: por una parte, la carga del metal de transición aumenta debido a la diferente carga del anión; en segundo lugar, el carácter covalente del enlace metal-nitrógeno es mayor que el del enlace homólogo metal-oxígeno. Ambas características aumentan considerablemente las posibilidades de explorar nuevos compuestos con propiedades modificadas -en mayor o menor grado- con respecto a los óxidos.

Tabla 1. Algunas propiedades electrónicas y cristaloquímicas del nitrógeno y del oxígeno.

Propiedad	N	O
Carga (z)	-3	-2
Electronegatividad	3.0	3.4
Polarizabilidad atómica (\AA^3)	1.10	0.80
Afinidad electrónica ($A \rightarrow A^{-z}$, kJ/mol)	1736	601
Energía de enlace (A-A, kJ/mol)	941	498
Radio iónico (para CN = VI)	1.46	1.38
Números de coordinación (CN)	II-VIII	II-VIII

Una vía de síntesis que permite introducir nitrógeno en redes de óxidos con

relativa facilidad -con la restricción obvia de una elección adecuada de los sistemas- es el tratamiento en amoníaco gaseoso (amonólisis) de fases precursoras:



Las mismas fases nitruradas pueden obtenerse en condiciones similares utilizando reacciones clásicas de estado sólido en atmósfera de amoníaco. En este trabajo de investigación se han utilizado sistemáticamente estas reacciones para la preparación de una nueva familia de compuestos de formulación $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_2\text{N})_n$, que constituyen los primeros oxinitruros de Ruddlesden-Popper de estroncio y niobio. El objetivo que nos planteamos fue explorar nuevas fases laminares de tipo perovskita con conductividad electrónica o superconductividad.

Una de las tendencias más destacadas en la búsqueda de nuevas fases superconductoras desde el descubrimiento de la superconductividad en cupratos superconductores se dirige a sistemas laminares de metales de transición distintos del cobre. Uno de los grupos de compuestos más estudiados es el de los óxidos laminares de metales de transición pobres en electrones d , con énfasis en los que presentan configuraciones electrónicas complementarias del $\text{Cu(II)}/\text{Cu(III)}$ o $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$, es decir, sistemas, d^1/d^2 o d^1/d^0 . Algunos ejemplos de éxito según esta aproximación son los compuestos Li_xNbO_2 [1] y $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [2], en los que se induce superconductividad mediante intercalación de litio. En el campo de los nitruros de metales de transición se ha observado superconductividad en los sistemas d^1/d^0 representados por los nitrurohaluros de zirconio y hafnio intercalados con especies dadoras de electrones, que presentan temperaturas críticas elevadas dentro de los materiales inorgánicos no oxídicos (25 K) [3, 4]. La disolución sólida de los oxinitruros de tántalo con estructura perovskita LaTaON_2 y CaTaO_2N ha sido investigada por su aplicación como pigmento inorgánico no tóxico [5]. La fase de tipo Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ presenta la estructura K_2NiF_4 y constituye uno de los primeros ejemplos de oxinitruros de este tipo estructural [6, 7]. El estado de oxidación +4 para el niobio y el tántalo es inestable en aire a alta temperatura, lo que da lugar a que estos metales adopten otros tipos estructurales cuando se combinan con los metales alcalinotérreos en sistemas puramente oxídicos. En este contexto, no obstante cabe destacar la exis-

tencia de la perovskita $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$, que se prepara en condiciones reductoras [8]. La sustitución de un nitrógeno por fórmula unidad en esta fase permite su estabilización en amoníaco gaseoso, debido a que el estado de oxidación del metal pasa formalmente de +4 a +5. La versatilidad del niobio para presentar distintos estados de oxidación (+5, +4, +3) y su tendencia a formar compuestos de valencia mixta lo configuran como un buen candidato para la búsqueda de nuevas fases laminares con características cristaloquímicas similares a los cupratos que puedan presentar conductividad electrónica, y justifica la formulación de la nueva familia de compuestos $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_2\text{N})_n$ en la que se ha focalizado la mayor parte del trabajo experimental presentado en esta memoria. La síntesis y caracterización de esta familia, así como de las fases nuevas homólogas de tántalo es el primer objetivo general planteado en la presente tesis doctoral.

Como hemos mencionado, el $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ es superconductor como resultado de la litiación. La intercalación tiene como resultado la ocupación parcial de las bandas t_{2g} de las triples capas perovskita que posee este compuesto; ello da lugar a conductividad de tipo metálico y a baja temperatura el sistema entra en el estado superconductor. Es en cierta manera sorprendente que en compuestos similares con doble capa perovskita, como el KLaNb_2O_7 , la litiación conduzca a un estado metálico sin aparición de superconductividad. Parece claro que debe haber algún tipo de diferencia entre la estructura electrónica de los compuestos con doble capa y triple capa perovskita.

Es importante resaltar que dependiendo de la naturaleza del metal de transición y de los cationes alcalinos y alcalinotérreos, las fases con doble, triple y cuádruple capa perovskita, presentan diferentes tipos de distorsiones octaédricas que pueden afectar de forma importante a la naturaleza de las bandas t_{2g} . Como estas bandas son las que estarán parcialmente ocupadas como resultado del proceso de intercalación, y por lo tanto, las que fijarán la forma de la superficie de Fermi y las propiedades de transporte, es importante esclarecer la correlación entre la estructura cristalina y la estructura electrónica para cada tipo de capa octaédrica. Este estudio, que debería conducir a un modelo cualitativo fácilmente extrapolable, sería muy útil tanto para contribuir a esclarecer la correlación entre la estructura y la conductividad de estas fases derivadas de la perovskita, como para originar un marco cualitativo en el que

poder discutir, en primera aproximación, la naturaleza de las bandas que deberían estar parcialmente ocupadas, y ser responsables de las propiedades de transporte de oxinitruros con estructura similar. La elaboración de este esquema cualitativo es el segundo de los objetivos generales planteados en este trabajo de investigación.

Capítulo 1

Antecedentes bibliográficos

1.1. Estructuras relacionadas con la perovskita

En el año 1839 Gustav Rose descubrió el CaTiO_3 en unas muestras de los Montes Urales y denominó a este mineral *perovskite* en honor al mineralogista ruso Count Lev Aleksevich Perovski, si bien su estructura no fue determinada hasta 1957 [9]. Los compuestos con estructura perovskita cobraron importancia cuando Wainer y Salomon de “Titanium Alloy Manufacturing Company” observaron efectos de polarización anómalos en el titanato de bario y en soluciones sólidas de titanato de estroncio y bario [10–12] y se estableció que estos compuestos constituían un nuevo tipo de materiales ferroeléctricos [13–17]. El número de compuestos con estructuras relacionadas con la perovskita aumentó rápidamente, y en 1986 se descubrió la superconductividad en el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [18], cuya estructura es un intercrecimiento de capas perovskita y capas de tipo cloruro sódico.

La estructura ideal de una perovskita cúbica (ABX_3) se presenta en la figura 1.1, en la que se puede apreciar la coordinación cubo-octaédrica de los cationes A y el entorno octaédrico de los cationes B . Los aniones X están coordinados por seis cationes (cuatro A y dos B). El grupo espacial que corresponde a esta estructura es el $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [19].

Muchas perovskitas se consideran compuestos iónicos, de manera que en una primera aproximación los átomos que las constituyen se pueden tratar como esferas de radio iónico R . De esta forma es posible predecir por ejemplo un parámetro

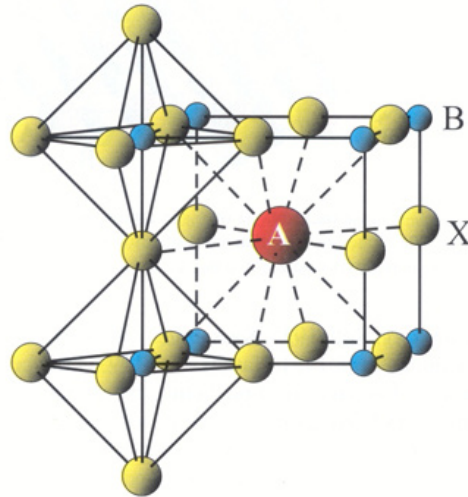


Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura perovskita (ABX_3).

de celda $a_p = 4.01 \text{ \AA}$ para la perovskita SrTiO_3 utilizando los radios iónicos establecidos por R. D. Shannon [20], que es un valor muy próximo al determinado experimentalmente $a_p = 3.905 \text{ \AA}$ [21].

En 1926 Goldschmidt observó que si los cationes A y los aniones X tenían el mismo radio, la longitud de una línea que uniera los centros $X-A-X$ sería igual a $2R_X + 2R_A$ o $\sqrt{2}a_p$ ($a_p = 2R_X + 2R_B$). De forma que en este caso ideal: $R_X + R_A = \sqrt{2}(R_X + R_B)$ y en las estructuras perovskita se define el conocido factor de tolerancia t [22]:

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$$

que debe tener valores entre 0.75 y 1.

1.1.1. Clasificación de las perovskitas laminares

En los compuestos laminares derivados de la perovskita, podemos definir dos subfamilias según la dirección de apilamiento de las capas con respecto a la estructura perovskita cúbica ideal (p) [23]. Una perovskita laminar se obtiene al realizar un corte de espesor n en una estructura perovskita $3D$. Cuando el corte tiene lugar en la dirección $\{100\}_p$ obtenemos las estructuras Ruddlesden-Popper

[24], Dion-Jacobson y Aurivillius, y cuando el corte se realiza en la dirección $\{110\}_p$ la estructura resultante es la de la familia $A_nB_nX_{3n+2}$ [23, 25]. En la figura 1.2 se presenta el esquema de formación de las perovskitas laminares.¹

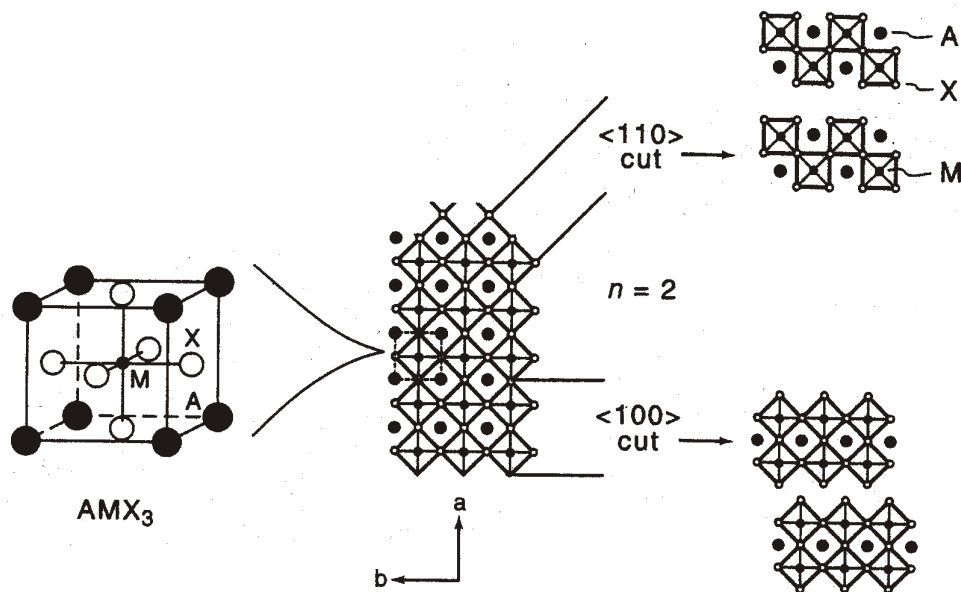


Figura 1.2. Formación de dos familias de perovskitas laminares a partir de la estructura perovskita cúbica $3D$. Como ejemplo se presenta la formación de los miembros con $n=2$.

La dimensionalidad del sistema aumenta al aumentar n (el número de capas perovskita) obteniéndose un sistema tridimensional cuando $n = \infty$ (estructura perovskita). Los sistemas de menor dimensionalidad corresponden a $n=1$, de modo que en el caso de la familia obtenida según la dirección $\{110\}_p$ se obtiene una cadena de octaedros ($1D$) y para la familia obtenida según la dirección $\{100\}_p$ se genera un sistema bidimensional ($2D$). La cantidad de compuestos descritos para la familia $\{100\}_p$ es mucho mayor que para la familia $\{110\}_p$. Debe considerarse que el primer grupo incluye las estructuras de los superconductores de alta temperatura y por lo tanto ha sido objeto de numerosos trabajos. Las tres estructuras obtenidas cuando se realiza el corte en la dirección $\{100\}_p$ (Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Auri-

¹ Al realizar un corte en la dirección $\{111\}_p$ aparece una nueva familia estructural, $A_{n+1}B_nX_{3n+3}$, que no analizaremos porque deriva de las perovskitas hexagonales [19].

villius) presentan la unidad $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ y se distinguen entre sí en la estructura de la intercapa (véase Fig. 1.3).

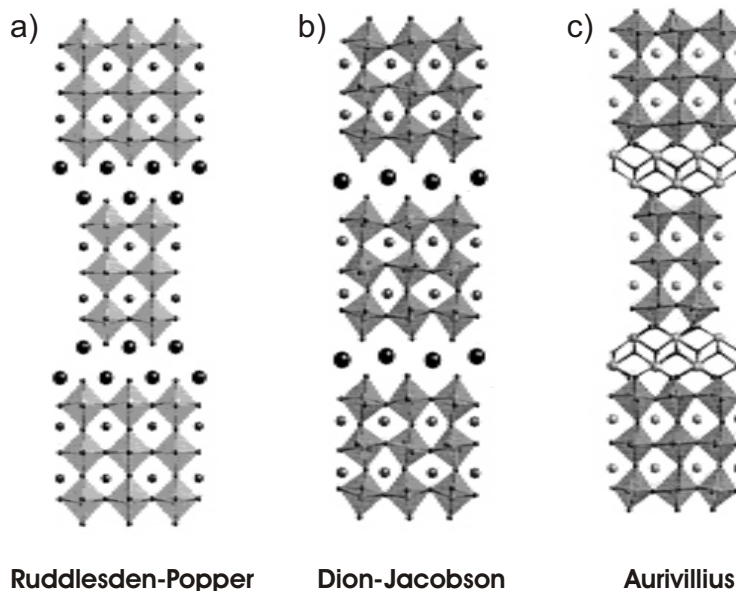


Figura 1.3. Representación de estructuras de perovskitas laminares: **a)** Ruddlesden-Popper $[K_2La_2Ti_3O_{10}]$, **b)** Dion-Jacobson $[CsCa_2Nb_3O_{10}]$ y **c)** Aurivillius $[(Bi_2O_2)Bi_2Ti_3O_{10}]$. Los octaedros representan la unidad BO_6 . Los cationes A se representan con círculos de distinto tamaño, exceptuando la figura (c) donde el Bi se representa con círculos de color más claro.

- La familia $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ o $A'_2[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ fue denominada de **Ruddlesden-Popper** en 1958 tras la descripción de las estructuras del $Sr_3Ti_2O_7$ ($n=2$) y $Sr_4Ti_3O_{10}$ ($n=3$) por S. N. Ruddlesden y P. Popper [26], aunque ya se conocían muchas estructuras de los miembros con $n=1$ [27]. Esta familia de compuestos se puede considerar como un intercrecimiento de n capas perovskita ABO_3 con una capa AO con estructura de cloruro de sodio: $(AO)(ABO_3)_n$. Los distintos bloques perovskita están desplazados por un vector $a_p/\sqrt{2}$ en la dirección 110_p . Se han preparado compuestos con esta estructura en gran variedad de sistemas con valores de n entre 2 y 5.
- Los compuestos $A'_2[A_{n-1}B_nX_{3n+1}]$ fueron denominados **Dion-Jacobson** en 1993 por S. Uma y J. Gopalakrishnan [28] tras los estudios iniciales de las

fases $M'M''_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ por el grupo de M. Dion en 1981 [29] y la descripción de las propiedades de intercambio iónico e intercalación en estos compuestos por el grupo de A. J. Jacobson en 1985 y 1986 [30, 31]. En este caso, al igual que para las fases Ruddlesden-Popper existen n capas perovskita $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ pero separadas por una sola capa de cationes A . La baja concentración de cationes en el espacio entre capas favorece la intercalación y las propiedades de intercambio iónico y conducción iónica, lo que las diferencia de las fases Ruddlesden-Popper [32–34].

- Las estructuras laminares $\text{Bi}_2A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+3}$ derivadas de la perovskita fueron descritas por B. Aurivillius en 1949 [35] y se conocen como **fases de Aurivillius**. La estructura de estos compuestos se caracteriza por el intercrecimiento de n capas perovskita con una capa de tipo $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, de forma que se utiliza la formulación $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1}]$ para describir este tipo de estructuras.

Debido a que las perovskitas laminares descritas anteriormente presentan en común el bloque $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, existen distintos trabajos en los que se describen reacciones topoquímicas que permiten la conversión entre estos tres tipos estructurales. El tipo de reacciones implicadas son muy diversas e incluyen reacciones de intercambio iónico, intercalación, condensación y deshidratación entre otras [36–43]. Recientemente E. Mallouk ha publicado un trabajo de revisión general sobre este tipo de reacciones topoquímicas [44], donde se contempla la posibilidad de diseñar nuevas estructuras relacionadas con la perovskita a partir de perovskitas laminares. En la figura 1.4 se muestra una combinación de reacciones topoquímicas donde también se incluye la estructura perovskita.

1.2. Nitruros

“The utilization of atmospheric nitrogen for industrial purposes” es la primera revisión general sobre la utilización de nitrógeno en la industria, publicada a principios del siglo XX [45]. En esas fechas se empezó a explorar la síntesis de nitruros binarios como el nitruro de selenio, aluminio o hierro [46, 47] y se publicaron las primeras patentes sobre estos materiales (*DE 181991* del 21-6-1905 y *DE 181992* del 15-04-1906).

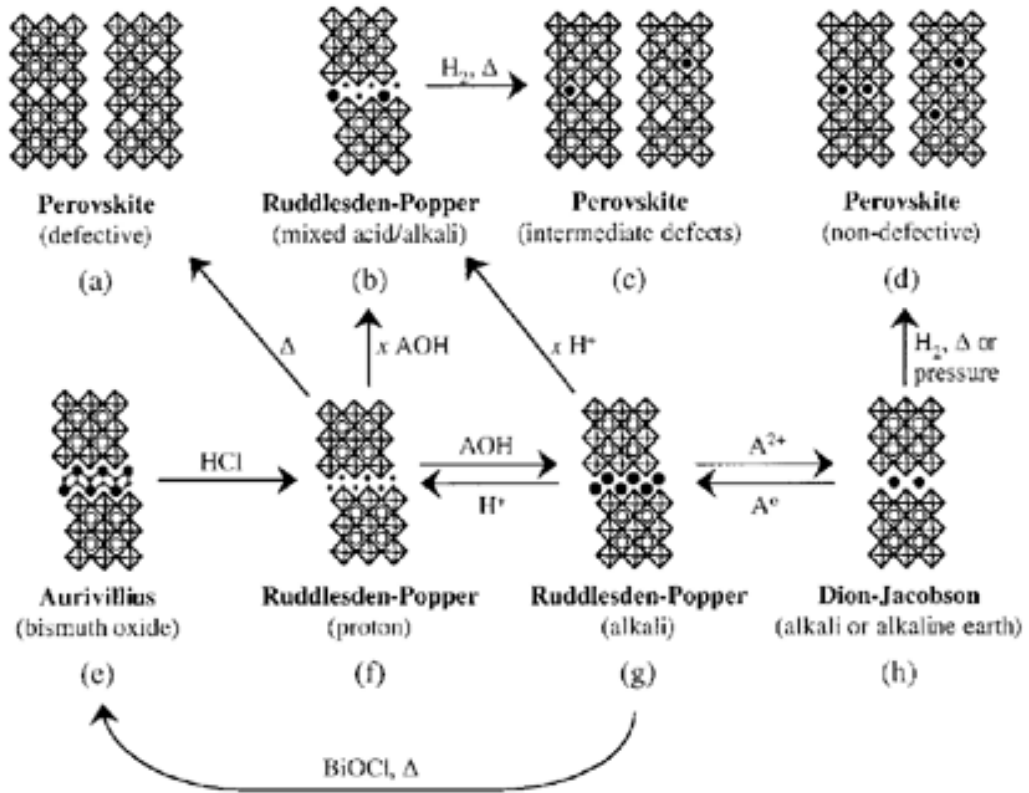


Figura 1.4. Combinación de reacciones topoquímicas para perovskitas laminares, que incluyen procesos de intercambio iónico, deshidratación y reducción [44].

En contraste con la abundancia relativa de nitrógeno y oxígeno en la Tierra, el número de óxidos conocidos sobrepasa al de los nitruros en órdenes de magnitud. Como se ha indicado anteriormente, la energía del triple enlace en la molécula N_2 (941 kJ/mol) es muy superior a la del enlace doble en el O_2 (498 kJ/mol) y por lo tanto la energía libre de formación de los nitruros es menor que en los correspondientes óxidos. Ello implica que muchos nitruros descomponen por hidrólisis u oxidación en contacto con el aire atmosférico, y ello ha ralentizado la evolución de la química de estos compuestos durante décadas. Con el desarrollo de nuevos métodos de preparación, y de los métodos de manipulación de compuestos sensibles al aire, así como de las técnicas de caracterización estructural, la química de los nitruros ha experimentado un notable avance en los últimos veinte años y actualmente goza de una actividad muy destacada.

Algunas razones que justifican la investigación de estos materiales son sus excelentes propiedades mecánicas y refractarias, como es el caso de los nitruros y oxinitruros de silicio y aluminio. También destacan sus aplicaciones en recubrimientos cerámicos, como en el caso del nitruro de titanio, que además es un buen conductor térmico y eléctrico. Asimismo como ya se ha indicado, la sustitución parcial de nitrógeno por oxígeno en los óxidos metálicos conlleva modificaciones de sus propiedades físicas (eléctricas, ópticas, catalíticas, magnéticas) por lo que la investigación en nuevos oxinitruros constituye un área de investigación de enorme interés. Por último, la síntesis de nitruros y oxinitruros constituye en sí misma una línea de investigación atractiva ya que puede requerir el desarrollo de nuevas vías químicas [48–50].

La primera investigación sistemática en el campo de los nitruros complejos se realizó en Alemania en los años 50 por el grupo de Juza. Como resultado, se prepararon y caracterizaron numerosos nitruros binarios y ternarios de elementos metálicos y no metálicos que además de publicarse independientemente se incluyeron en 1966 en una primera revisión general [51]. Los nitruros binarios estables al aire son en muchos casos de elevado interés comercial en aplicaciones como semiconductores (GaN , InN [52]) y como materiales cerámicos (BN , AlN , TiN , Si_3N_4 [53–57]) y aún están siendo investigados activamente.

Aunque el número de nitruros ternarios o de mayor complejidad es bajo, el interés que presentan estos sistemas queda patente con el trabajo exhaustivo de síntesis y

caracterización que están realizando los grupos de F. J. DiSalvo, D. H. Gregory y R. Kniep (véanse referencias [58–69] para nitruros ternarios, y referencias [70–74] para nitruros cuaternarios).

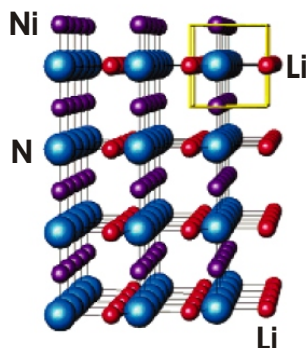


Figura 1.5. Estructura del LiNiN, en la que se incluye la celda unidad [67].

La química de los nitruros es aún una gran desconocida. Paralelamente a la amplia caracterización estructural que se está realizando, existe un interés creciente en las propiedades de estos materiales. Cabe destacar un estudio reciente sobre la difusión de litio en el LiNiN [67] (Fig. 1.5), así como sus aplicaciones como ánodos en baterías de litio [75], propiedades ópticas [76], conductividad metálica [66, 77–82], e incluso superconductividad [83–85]. En esta última línea, se han publicado trabajos sobre nitruros de valencia mixta d^0 - d^1 isoestructurales a los superconductores de alta temperatura [58, 62], aunque hasta el momento ninguno de ellos ha presentado comportamiento superconductor. La figura 1.6 ilustra uno de estos compuestos.

Entre las revisiones generales que han tratado este tema últimamente [86–92], cabe destacar las realizadas por R. Niewa y F. J. DiSalvo en 1998 bajo el título “*Recent developments in nitride chemistry*” en que se tratan los aspectos químicos de este tipo de compuestos [90] y “*Structural families in nitride chemistry*” realizada por D. H. Gregory en 1999, que analiza los aspectos estructurales [93]. Asimismo es interesante el trabajo “*Ternary and higher order nitride materials*” donde R. Marchand realiza un revisión de los nitruros ternarios y de mayor complejidad (1998) [89] y la visión de N.E. Brese y M. O’Keeffe en el artículo de revisión “*Crystal chemistry of inorganic nitrides*” (1992) [86].

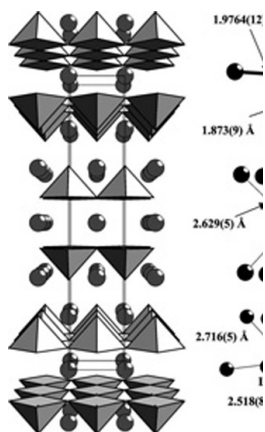


Figura 1.6. Estructura del $\text{La}_3\text{V}_2\text{N}_6$ a lo largo de la dirección a . Se puede apreciar la estructura isotípica a los cupratos superconductores [62].

1.3. Oxinitruros de metales de transición

La investigación en los nitruros se ha diversificado en diferentes subáreas, como los nitrurosilicatos, los oxinitruros, los nitrurohaluros, los carbonitruros y los clusters. En 1907 se publicó el primer trabajo sobre oxicluros [94] así como las primeras patentes sobre aplicaciones de oxinitruros como filamentos incandescentes (*DE 199962* del 29-03-1907 y *US 896060* del 11-08-1908). En 1960 se publicó un artículo de revisión de G. Brauer “*Nitrides, carbonitrides and oxynitrides of niobium*” en el que se describen métodos de preparación de nitruros, carbonitruros y oxinitruros de niobio, así como la estabilidad de las diferentes fases [95]. Hasta el momento no se han publicado muchos trabajos de revisión sobre oxinitruros, si bien cabe destacar el artículo: “*Nitrides and oxynitrides: preparation, crystal chemistry and properties*” publicado en 1991 [96], y otro más reciente (2003): “*Ternary and higher order rare-earth nitride materials: synthesis and characterization of ionic-covalent oxynitride powders*” [97], ambos de R. Marchand *et al.*

Los oxinitruros pueden presentar estructuras y propiedades muy diferentes, aun-

que estas últimas han sido en general poco estudiadas. Por ejemplo, la familia $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) presenta una estructura de tipo pirocloro [98], otras fases presentan estructura badeleyita como $\text{Zr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+x}\text{N}_{1-x}$ [99], perovskita como $\text{LnWO}_x\text{N}_{3-x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [100], espinela como $\text{Mn}_2(\text{MnTa}_3)\text{N}_{6-x}\text{O}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [101], fluorita como $\text{Ln}_2\text{W}(\text{O}, \text{N})_{6-x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) [102], o antifluorita como las fases $\text{Li}_{7.9}\text{MnN}_{5-y}\text{O}_y$ [103] y $\text{Li}_{14}\text{Cr}_2\text{N}_8\text{O}$ [104, 105].

Debido al interés creciente que presentan este tipo de materiales, existen en la literatura trabajos recientes de síntesis y caracterización de nuevas fases [106–114] así como el estudio de sus posibles aplicaciones. Cabe destacar el trabajo sobre la obtención de SiAlON a partir de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [115] o las aplicaciones de la disolución sólida entre $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TaO}_{2-x}\text{N}_{1+x}$ como pigmento inorgánico [5], ya que evita el uso de metales de transición tan tóxicos como el cadmio. Al sustituir el calcio por lantano el color varía de amarillo a rojo y las fases intermedias son de color naranja con distinta tonalidad en función del grado de sustitución. También se han realizado estudios de aplicación como catalizadores [116, 117], fotocatalizadores (patente *US 2003216252* del 20-11-2003), baterías [103], estudios de propiedades ópticas [118–120], de energías de oxidación [121] y corrosión [122]. Debido a que algunos oxinitruros presentan estructuras de perovskita laminares, el grupo de T. E. Mallouk también se ha interesado recientemente por este tipo de sistemas [123, 124].

Dentro de los oxinitruros de niobio y tántalo cabe destacar el trabajo realizado por el grupo de R. Marchand. En 1986 se publicaron los trabajos sobre la síntesis y caracterización de oxinitruros de tipo perovskita con metales alcalinotérreos en la posición A: BaTaO_2N , BaNbO_2N , SrTaO_2N y CaTaO_2N [125, 126]. En 1988 se publicó una patente para su aplicación como materiales dieléctricos (*US 4734390*). Posteriormente, mediante sustitución catiónica de elementos divalentes (alcalinotérreos) por iones trivalentes, como los lantánidos, se aislaron las fases: LaNbON_2 y LnTaON_2 ($\text{Ln} = \text{lantánido}$) [127]. En el caso de estructuras laminares de tipo perovskita, el mismo grupo realizó el estudio y caracterización del primer miembro de la familia Ruddlesden-Popper de los oxinitruros de las fases de tántalo $\text{A}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [6, 7]. Otro trabajo destacable en sistemas perovskita es el de S. Esmailzadeh en el que encuentran conductividad iónica en el sistema $\text{A}_x\text{La}_{\frac{2}{3}}\text{Ta}_2\text{O}_{6-x}\text{N}_x$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$) [128]. Previamente Marchand *et al.* investigaron la disolución sólida del sistema

Li-Nb-O-N, entre las composiciones límites LiNb_3O_8 y LiNb_3N_4 , [129].

Otros trabajos destacables sobre oxinitruros de tántalo y niobio son los relacionados con el TaON o el NbON. Su síntesis y estructura están descritas desde 1977 por Weishaupt y Strähle [130], pero posteriormente se han realizado estudios para mejorar la preparación del NbN_xO_y [131, 132] con el fin de obtener una mayor superficie específica para su aplicación en catálisis heterogénea en el proceso de reducción-nitruración. En un trabajo del 2002, Rosseinsky *et al.* describieron la utilización de TaON como precursor para la síntesis de oxinitruros de tántalo de sistemas con estructura perovskita, minimizando significativamente el tiempo de reacción [133]. Debido al interés que presenta este material como fotocatalizador, se sigue estudiando su morfología y propiedades [134–136].

Una de las características que presentan los compuestos que presentan aniones mixtos es la posibilidad de presentar diferentes esquemas de orden de los diferentes aniones en la estructura cristalina. Existen estudios que correlacionan la dilatación térmica de los oxinitruros con el orden/desorden aniónico [137] y también se han publicado estudios teóricos sobre este fenómeno [138, 139]. El TaON, que presenta estructura badeleyita, es uno de los oxinitruros que presentan ordenamiento total de los aniones O/N [139]. Otros oxinitruros que muestran orden de aniones son el $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$ [140, 141] y $\text{A}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) [7, 133] con estructuras de perovskita laminar.

1.4. Superconductividad en cupratos, en otros óxidos laminares y en sistemas no oxídicos

El descubrimiento de la superconductividad en el mercurio se remonta a 1911, después de que Kamerlingh Onnes consiguió licuar helio en 1908 y pudo acceder a temperaturas inferiores a la temperatura crítica (T_c) de este superconductor. En 1957, con la ayuda de la Mecánica Cuántica, se publicó una teoría satisfactoria para explicar este fenómeno: la teoría BCS de Bardeen, Cooper y Schrieffer, que recibieron el Premio Nobel en 1972.

En 1986 Bednorz y Müller publicaron su trabajo sobre posible superconductividad en óxidos de cobre “*Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O*

System” [18], en concreto para la fase $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ con una T_c de 30-40 K. En muy poco tiempo se pasó de la temperatura crítica del Nb_3Ge de 23 K hasta la de 93 K del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [142], por encima de la temperatura del nitrógeno líquido, mientras que en los 75 años anteriores al descubrimiento de Bednorz y Müller sólo se había aumentado en 20 grados la temperatura crítica.

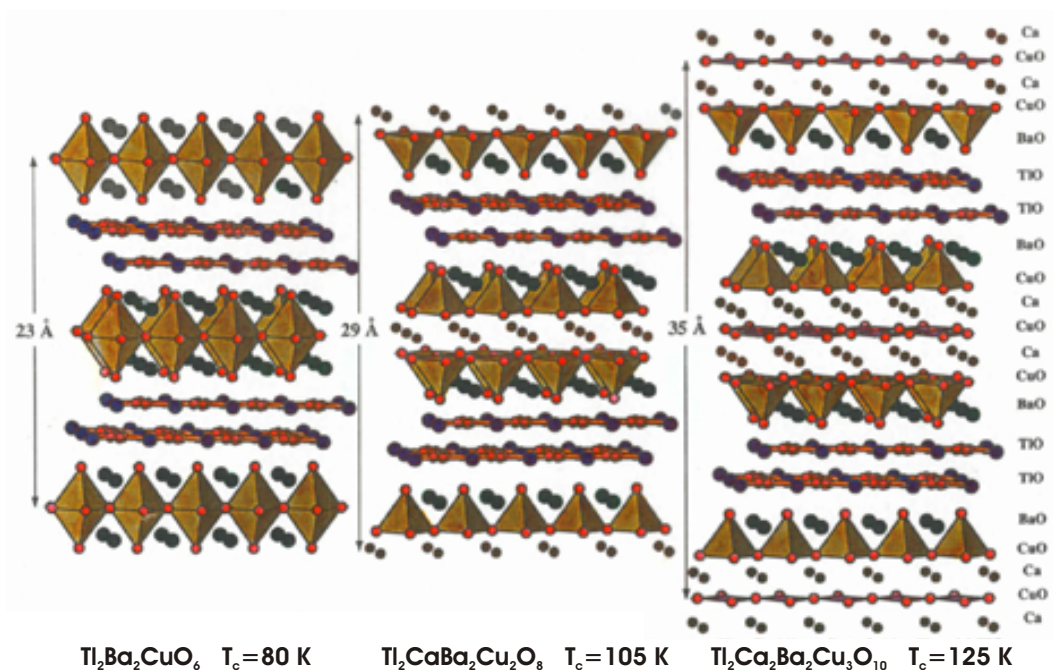


Figura 1.7. Estructura de algunos cupratos superconductores con sus respectivas temperaturas críticas.

Los materiales que hasta el momento han presentado T_c más elevadas son los óxidos de cobre. Los átomos de cobre están coordinados a cuatro átomos de oxígeno en el plano, formando una red cuadrada donde cada vértice de oxígeno es compartido por dos átomos de cobre, lo que da lugar a planos de composición CuO_2 . El fenómeno de la superconductividad tiene lugar en estos planos y por lo tanto estos materiales presentan anisotropía de propiedades eléctricas y magnéticas. En las capas activas $[\text{CuO}_2]$ el cobre presenta un estado de oxidación formal intermedio entre +2 y +3 en los denominados superconductores de tipo p y entre +1 y +2 en los superconductores de tipo n . En la figura 1.7 se muestra la estructura típica

de los sistemas oxídicos superconductores, donde se puede apreciar que los planos CuO_2 están separados por un bloque adicional que aporta rigidez a la estructura y que además permite modificar el estado de oxidación formal de los átomos de cobre en los planos CuO_2 . Por esta razón este bloque intermedio es denominado “reserva de carga”. Estos bloques estructurales influyen indirectamente sobre la temperatura crítica.

Después de casi dos décadas de estudios cristaloquímicos sobre óxidos de cobre superconductores se han descubierto más de cincuenta tipos de compuestos diferentes pertenecientes a esta familia. Todos ellos se diferencian en la secuencia y en la composición de las capas reserva de carga y $[\text{CuO}_2]$, y se han podido obtener algunas correlaciones entre el número de capas superconductoras y las temperaturas críticas [143]. Por ejemplo, se observa que para una familia de superconductores concreta, la T_c aumenta con el número de capas (n) hasta llegar a $n=3$ y decrece para valores de n superiores [144]. La mayor T_c obtenida hasta el momento es 134 K en el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, también conocido como Hg-1223 [145]. Aplicando presiones externas en este material se puede alcanzar una $T_c=165$ K, que es el valor más elevado alcanzado. Las perspectivas para mejorar esta situación implican necesariamente la búsqueda de nuevos sistemas, diferentes a los cupratos, con valores elevados de T_c [146]. Entre los sistemas oxídicos se ha dedicado especial atención al estudio de compuestos laminares con metales de las primeras series de transición, con especial énfasis en aquellos que presentan configuraciones complementarias al Cu(II)/Cu(III) (sistemas d^1-d^2), o del Cu(II)/Cu(I) (sistemas d^0-d^1). La razón es que en el “formalismo de los huecos” un sistema d^9 se puede considerar como un sistema d^{10} más un hueco. Entre este tipo de compuestos se encuentran los óxidos de niobio de valencia mixta, niobatos (IV,V), donde el niobio presenta un estado de oxidación entre +4 y +5. El interés en el estudio de niobatos reducidos se debe a la observación de una transición superconductoras en los sistemas Li_xNbO_2 [1], $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$ [147, 148], $\text{Sr}_{6-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [149], $\text{Ba}_x\text{NbO}_{2-\delta}$ [150] y más recientemente en $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, que como ya se ha indicado, es superconductor cuando se dopa con litio [2]. Este sistema presenta una estructura laminar de tipo Dion-Jacobson, similar a la que presentan los superconductores de alta temperatura (Fig. 1.7). En esta dirección también se han investigado nitruros laminares

de valencia mixta d^0-d^1 con metales de transición distintos al cobre, como los compuestos $\text{Ln}_3\text{T}_2\text{N}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; \text{T} = \text{Ta}, \text{Nb}$) [58] y $\text{La}_3\text{V}_2\text{N}_6$ [62] (Fig. 1.6). De hecho, otra tendencia complementaria a la anterior para diseñar nuevas fases superconductoras se basa en sustituir el oxígeno por un anión homólogo en polarizabilidad y electronegatividad como el nitrógeno [90, 151–153]. La superconductividad en nitruros de metales de transición pobres en electrones se conoce desde 1941, cuando se descubrió en el $\delta\text{-NbN}$, con una temperatura crítica de 16 K [154, 155]. También son superconductores los mononitruros de titanio, zirconio, hafnio y molibdeno con temperaturas críticas entre 5 y 15 K [156, 157]. El descubrimiento más importante en el campo de los nitruros superconductores se produjo en 1996 con los nitrurohaluros de zirconio y hafnio [3, 4], en los que el Zr y Hf presentan configuraciones electrónicas de valencia mixta d^0-d^1 cuando se dopan con litio. La T_c de estos sistemas representó un récord para nitruros superconductores (25 K para el compuesto Li_xHfNCI).

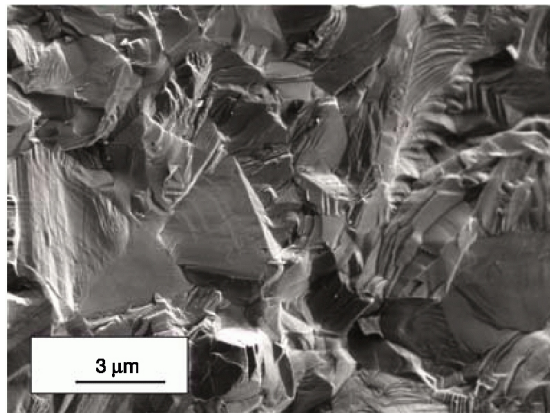


Figura 1.8. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del diamante dopado con boro sintetizado a alta presión y temperatura [158].

Otros ejemplos paradigmáticos de sistemas superconductores no oxídicos o sin cobre con temperaturas críticas altas son el $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [159], los superconductores intermetálicos (borocarburos, boronitruros) en los sistemas Y-Pd-B-C, Ln-Ni-B-C o Ln-Ni-B-N con temperaturas críticas hasta 23 K [160, 161]. También debe destacarse el Sr_2RuO_4 , aunque con una T_c de 1.5 K [162], el S comprimido a 93 GPa, que pre-

senta un récord en temperaturas críticas entre los elementos superconductores con $T_c = 19\text{-}17\text{ K}$ [163] y la antiperovskita MgCNi_3 [164] con una T_c de 8 K. Asimismo es muy relevante el descubrimiento de superconductividad por debajo de 39 K en el diboruro de magnesio (MgB_2) [165] por el grupo japonés de Nagamatsu en 2001, que ha despertado grandes expectativas como posible alternativa a los óxidos de cobre. También en la línea de sistemas no oxídicos recientemente se ha observado superconductividad en el sistema no-centrosimétrico CePt_3Si [166, 167] y en el diamante dopado con boro [158] (Fig. 1.8).

1.5. Metodologías para el cálculo de la estructura electrónica de sólidos

Durante las dos últimas décadas se han logrado avances muy importantes en la descripción de la estructura electrónica de sólidos periódicos. Estos avances se han debido en parte al espectacular aumento en la capacidad computacional, lo que ha llevado al desarrollo de códigos de cálculo precisos y sofisticados. Por otra parte, el desarrollo de una serie de ideas cualitativas, que han permitido discutir los resultados de cálculos en un lenguaje fácilmente comprensible tanto para químicos como para físicos, y basado en conceptos utilizados usualmente en química molecular, ha sido también un factor determinante en estos avances. En esta sección presentamos un somero resumen de los principales métodos de cálculo utilizados en química del estado sólido. En la última década se han logrado descripciones muy precisas de la estructura electrónica de los sólidos con celdas unidad bastante grandes, gracias al desarrollo tanto a nivel computacional como en los métodos de mecánica cuántica.

El método semiempírico más ampliamente utilizado ha sido el *Extended Hückel* [168–170], que se basa en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). La información que se puede obtener es básicamente cualitativa y por lo tanto es especialmente útil para estudiar tendencias, pero por ejemplo, no se puede utilizar para optimizaciones estructurales. Ha sido muy útil para entender la estructura electrónica de una gran variedad de materiales y en algunos casos ha permitido la obtención de información cuantitativa e incluso predictiva, como en los sistemas de baja dimensionalidad. Aunque actualmente disponemos de aproximaciones mucho

más sofisticadas, sin duda las ideas que provienen de este método seguirán siendo utilizadas para discutir la estructura electrónica de los sólidos, debido a su simplicidad y transparencia.

El método por excelencia para el estudio de la estructura electrónica de sólidos es actualmente el de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Siguiendo los trabajos de H. Hohenberg y W. Kohn [171] y W. Kohn y L. J. Sham [172] se han desarrollado una gran variedad de aproximaciones muy útiles para el cálculo computacional. Estas aproximaciones difieren en la forma de representar la densidad, el potencial y los orbitales del sistema. Podemos clasificar en dos grandes grupos los códigos basados en DFT: métodos *all electron* y métodos que emplean pseudopotenciales.

La utilización de pseudopotenciales permite solucionar uno de los problemas de los métodos que utilizan bases de ondas planas: la imposibilidad de describir correctamente la rápida oscilación de las funciones de valencia en la región cercana al núcleo atómico. Cuando se utilizan pseudopotenciales se asume que el potencial de intercambio-correlación se puede separar en dos partes: una parte interna (*core*) y otra de valencia. Esta aproximación nunca es exacta pero conduce a buenos resultados en muchos casos. Puede ser problemática para los metales de transición, pero en este caso se introducen correcciones a la parte interna (*core correction scheme*). Esta parte interna, que incluye el núcleo atómico y los electrones de las capas internas se “congela” y la interacción de los electrones de valencia con el *core* se describe con un pseudopotencial que reproduce los valores propios y las funciones de onda fuera del *core*. La utilización de pseudopotenciales no se limita a los cálculos con ondas planas sino que también puede utilizarse cuando se emplea una base con orbitales atómicos.

Existen distintos códigos que utilizan pseudopotenciales; entre los más utilizados cabe mencionar ABINIT [173], VASP [174], SIESTA [175–178], CASTEP [179], Spinor [180] y FH98md [181]. Cada uno de estos programas tiene sus peculiaridades. Por ejemplo, VASP es uno de los más eficientes debido en parte a su uso de pseudopotenciales *ultrasoft*; Spinor incluye el cálculo del acoplamiento spin-órbita y magnetismo no colineal generalizado, etc. Todos estos programas utilizan una base de ondas planas excepto SIESTA que utiliza una base formada por la combinación lineal de

orbitales atómicos numéricos. La naturaleza localizada de la base permite un escalado lineal del tiempo y memoria del cálculo con respecto al número de átomos N . Los algoritmos que permiten este escalado lineal se denominan “algoritmos de orden N ”, $O(N)$. El código SIESTA es muy flexible y permite simulaciones muy rápidas si utilizamos la base mínima y cálculos muy precisos utilizando bases multiple- ζ y de polarización, dependiendo de la precisión deseada y de la capacidad de computación de que se dispone. Otra ventaja que ofrece este programa, al igual que todos los que utilizan una base de orbitales atómicos, es que facilita enormemente el análisis de los resultados desde un punto de vista químico. Esta es una de las razones por las que lo hemos escogido para nuestros cálculos.

En el caso de utilizar un método *all electron* no se realiza ninguna aproximación para describir la forma del potencial (*full potential scheme*). El método LAPW (*linear augmented plane waves*) [182] es el más utilizado y se basa en el hecho de que la función de onda y el potencial experimentan variaciones fuertes y de forma prácticamente simétrica cerca de los átomos, y mucho más suaves entre átomos. Por lo tanto la celda unidad del sistema se divide en una serie de esferas atómicas centradas en los átomos sin solaparse entre ellas y en una zona intersticial. A fin de construir las funciones de base, pero no el potencial, se asume que este es simétrico y esférico dentro de las esferas atómicas pero permanece constante fuera de las mismas (*muffin tin approximation*). Como resultado la serie de ondas planas se “aumenta” con una serie de funciones de tipo atómico en el interior de la esfera. Existen distintos códigos en los que se han implementado estas ideas, siendo el WIEN2k [183] el más utilizado.

A parte de LAPW también se han desarrollado otros tratamientos *full potential*, como los que han dado lugar al código FPLO (*full potential local orbital*) [184], que utiliza orbitales numéricos confinados. La utilización de los llamados *linear muffin tin orbitals* (LMTO) ha dado lugar al desarrollo de una serie de tratamientos de distinto grado de complejidad y precisión desde el LMTO-ASA (aproximación de esferas atómicas) hasta el *full potential* LMTO [185, 186].

Aunque la aproximación *Hartree-Fock* (*HF*) ha sido la más utilizada para el estudio *ab initio* de la estructura electrónica de moléculas, no es el caso de los sólidos, donde los cálculos DFT dominan el escenario. De todas formas en la literatura encontramos distintos trabajos en los que se ha utilizado el método *all electron ab*

initio LCAO HF periódico, siendo el programa CRYSTAL03 el más desarrollado [187]. Este código es bastante versátil y permite realizar cálculos HF y DFT.

La elección de uno de estos códigos depende de las facilidades de cálculo de que se disponga, pero sobre todo de la naturaleza del problema que se quiera analizar. Es evidente que para estudiar propiedades que dependen de la densidad de carga cerca del núcleo debemos utilizar un método *all electron*. En cambio para realizar optimizaciones estructurales incluyendo cambios en la celda unidad es mucho más eficiente utilizar métodos basados en el uso de pseudopotenciales.