

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

PROYECTO CORRESPONDIENTE A LA CONVOCATORIA DE PREMIOS O
AYUDAS A LA INVESTIGACION DEL CURSO 1999-2000

*PREPARACION DE NUEVOS NITRURO HALUROS
SUPERCONDUCTORES BAJO FLUJO DE GAS*

RESUMEN

Directora del equipo de investigación:

Dra. Amparo Fuertes Miquel

Investigadora Científica del C.S.I.C.

En este trabajo se ha realizado un estudio sistemático sobre la influencia de las condiciones de síntesis en la química de intercalación y las propiedades superconductoras de los compuestos Li_xMNX ($X = \text{Br}, \text{Cl}$, $M = \text{Zr}, \text{Hf}$). Se han preparado los siguientes politipos: $\alpha\text{-HfNBr}$, $\beta\text{-HfNCl}$, $\beta\text{-ZrNCl}$ y $\beta\text{-ZrNBr}$.

La estructura de todos los compuestos se ha determinado a partir de datos de difracción de rayos X sobre polvo. Las fases $\beta\text{-MNX}$ presentan un empaquetamiento hexagonal compacto de los átomos M, N y X según el tipo estructural SmSI. La estructura del compuesto $\alpha\text{-HfNBr}$ es isotípica a la del FeOCl . Se ha observado que el grado de intercalación de litio de las fases $\beta\text{-MNX}$ depende tanto de la composición como de la microestructura de la muestra. Las muestras de hafnio presentan irreproducibilidad en el grado de intercalación de litio obtenido tanto químicamente como electroquímicamente. La fase $\alpha\text{-HfNBr}$ no presenta un grado de intercalación detectable electroquímicamente en experimentos realizados en celdas similares a las utilizadas para las fases $\beta\text{-MNX}$.

El estudio por microscopía electrónica de alta resolución de las redes anfitrionas HfNCl permite concluir que la presencia de trazas de oxígeno en algunas muestras - cuya composición química real es $\text{HfN}_{1-x}\text{O}_x\text{Cl}$ - es responsable de que algunas muestras de $\beta\text{-HfNCl}$ no intercalen litio y consiguientemente no den lugar a un comportamiento superconductor. En las muestras de zirconio -tanto en el compuesto $\beta\text{-ZrNBr}$ como $\beta\text{-ZrNCl}$ - no se observan trazas de oxígeno, lo que explica su comportamiento reproducible frente a la intercalación química o electroquímica. Por otra parte, el estudio microestructural de muestras sometidas a molienda indica la presencia de defectos estructurales, en concreto el desplazamiento de las capas paralelamente al eje c, que inhiben la difusión de litio a través del *gap*. El estudio de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $\alpha\text{-HfNBr}$ permite confirmar el modelo estructural propuesto a partir de los datos de difracción de rayos X. Por otra parte, los cristales no presentan defectos extensos.

El comportamiento magnético de los compuestos Li_xZrNCl y Li_xHfNCl indica la existencia de superconductividad de tipo II. Las muestras de zirconio presentan transiciones estrechas que indican una distribución homogénea del litio, mientras que las muestras de hafnio dan lugar a transiciones superconductoras anchas. La presencia de trazas de oxígeno, unida a la existencia de defectos estructurales de diversa índole conlleva una inhomogeneidad química y microestructural en estas muestras, que explica el comportamiento magnético observado.

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

PROYECTO CORRESPONDIENTE A LA CONVOCATORIA DE PREMIOS O
AYUDAS A LA INVESTIGACION DEL CURSO 1999-2000

*PREPARACION DE NUEVOS NITRURO HALUROS
SUPERCONDUCTORES BAJO FLUJO DE GAS*

MEMORIA FINAL

Directora del equipo de investigación:

Dra. Amparo Fuertes Miquel

Investigadora Científica del C.S.I.C.

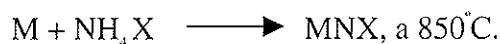
A) DESCRIPCION DEL TRABAJO REALIZADO

Se han ejecutado con éxito los objetivos planteados en la memoria de la solicitud del presente proyecto de investigación. Los resultados obtenidos se resumen a continuación, desglosados en apartados enumerados en el plan de trabajo de dicha solicitud.

1) Síntesis de las redes anfitrionas de haluro nitruros de zirconio y hafnio (1,2, 3)

De acuerdo con los objetivos planteados en la página 9 de la solicitud, se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de las condiciones de síntesis sobre las propiedades superconductoras de los compuestos Li_xMNX ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$. $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$).

La síntesis de las redes anfitrionas MNX se ha realizado por reacción en estado sólido entre el metal finamente dividido y el haluro amónico correspondiente, según la reacción:



Esta reacción puede llevarse a cabo en flujo de NH_3 (Carburos metálicos, 99.9 %), o en tubo de cuarzo sellado al vacío. En ambos casos se precisa de una segunda etapa de purificación y recristalización del compuesto mediante una reacción de transporte químico en fase vapor. Dicha reacción se llevó a cabo bajo gradiente térmico de 100°C , en un horno de dos zonas. Los reactivos utilizados fueron: Hf (Aldrich 99.5%), Zr (Alfa 99.9 %), NH_4Cl (Aldrich 99.9 %), y NH_4Br (Aldrich 99.999 %). Debido a su tendencia a la oxidación e hidrólisis, los reactivos se manipularon en atmósfera de argón (Carburos Metálicos 99.995 %) en una caja de guantes. Mediante este procedimiento se han preparado los siguientes politipos: $\alpha\text{-HfNBr}$, $\beta\text{-HfNCl}$, $\beta\text{-ZrNCl}$ y $\beta\text{-ZrNBr}$. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución, espectroscopía de dispersión de energía de rayos, análisis químico y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

En la figura 1 se representan los diagramas de difracción de rayos X de una muestra de composición $\beta\text{-HfNCl}$ preparada en flujo de amoníaco (difractograma inferior), y posteriormente recristalizada mediante tratamiento térmico o mediante

transporte químico en fase vapor (difractogramas intermedio y superior). Puede apreciarse que sólo tras la etapa de transporte en fase vapor se obtiene la muestra monofásica con un alto grado de cristalinidad. Las muestras de las fases β -ZrNCl y

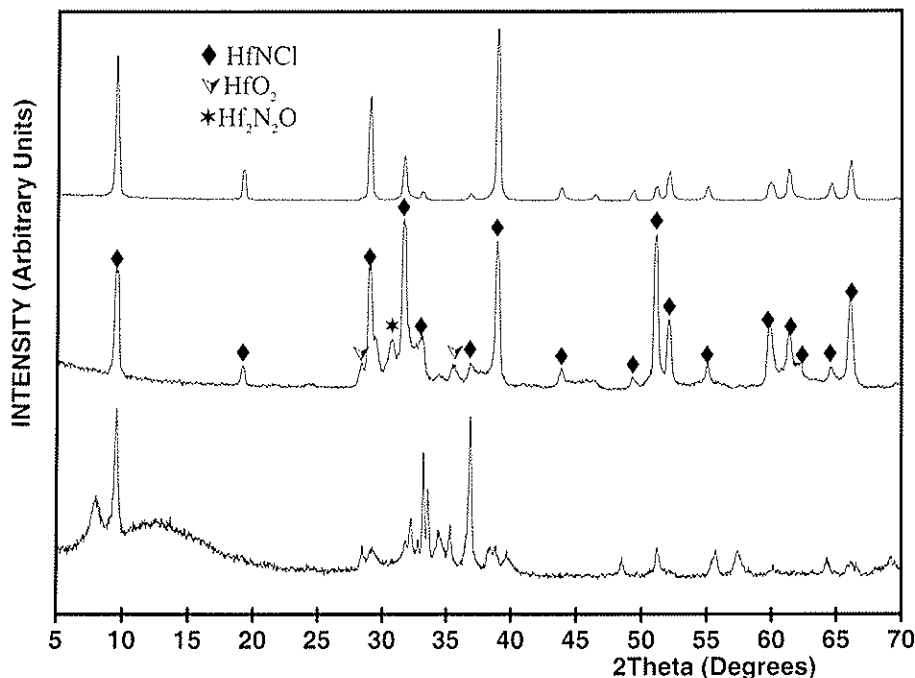


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de muestras β -HfNCl preparadas por distintos procedimientos.

β -ZrNBr presentan un comportamiento similar.

La intercalación de metales alcalinos se realizó por procedimientos químicos y electroquímicamente. La intercalación química se llevó a cabo mediante tratamiento de las muestras en una disolución de n-butil litio en hexano o en una disolución de naftil litio o naftil sodio en tetrahidrofurano. La intercalación electroquímica se realizó en celdas Swagelok^{td}. El electrodo positivo consistió en una mezcla del precursor y carbón SuperP. Se utilizaron como separadoras dos láminas de fibra de vidrio borosilicato Whattman GF/D que se sumergieron en un electrolito consistente en una disolución de concentración 1M de LiPF₆ en EC/DMC 1:1.

Las muestras para microscopia electrónica se prepararon mediante dispersión de los sólidos en n-hexano, depositando la suspensión sobre una rejilla de aluminio. La observación de las muestras se realizó en los microscopios JEOL 1210, HITACHI

H9000NAR y PHILIPS CM30, con voltajes de aceleración de 120 y 300 KV y resoluciones de Scherzer de 3.2, 1.8 y 2.5 Å respectivamente. Las medidas de magnetización se llevaron a cabo en un magnetómetro SQUID, entre temperatura ambiente y 5 K.

2) Estructura de los politipos β -MNX y α -MNX

La estructura de las fases β -MNX fue determinada a partir de datos de difracción de rayos X de polvo en un trabajo anterior. (1) Ésta consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto de los átomos M, N y X según el tipo estructural SmSI, (4) que da lugar a dobles capas de composición $-X(MNNM)X-$. Las dobles capas $-XMNNMX-$ se empaquetan a lo largo del eje c y están separadas por un *gap de Van der Waals* donde pueden intercalarse diferentes especies. (figura 2-a) Esta estructura puede considerarse como un derivado de intercalación del ZrCl (figura 2-b), que contiene dobles capas $-ClZrZrCl-$. (5)

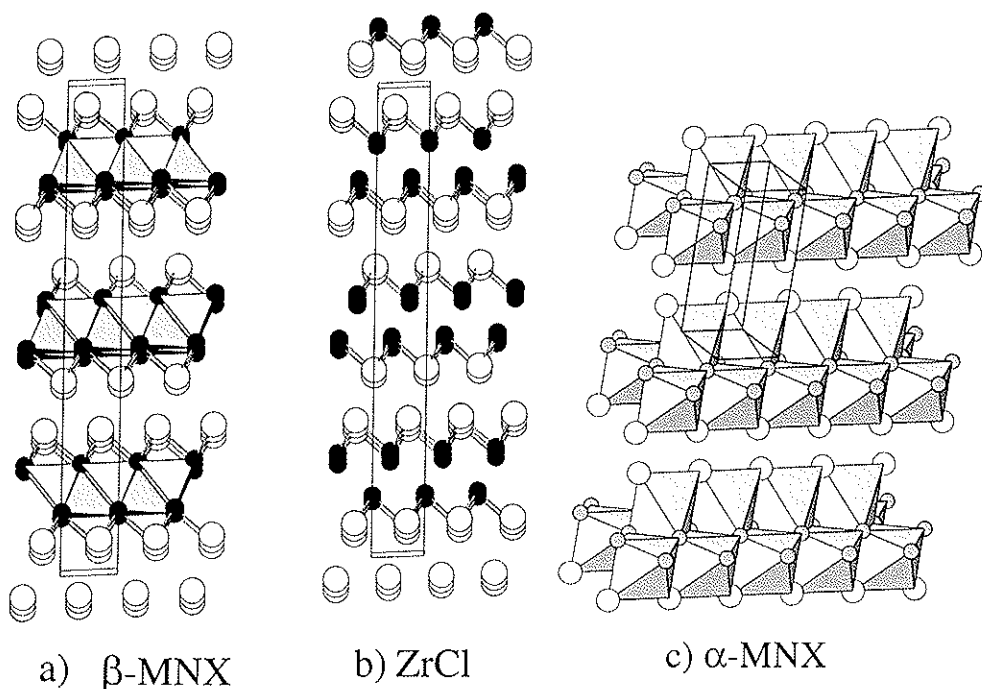


Figura 2. Estructura de las fases α - MNX y β -MNX.

En el seno del presente proyecto hemos determinado por primera vez la estructura del compuesto α -HfNBr. Esta fase es inestable en aire húmedo y en presencia de éste se hidroliza dando lugar a NH_4Br y a una segunda fase de origen desconocido. La

adquisición de datos de difracción de rayos X sobre la muestra sellada en un capilar en atmósfera de argón seco ha permitido determinar su estructura cristalina con precisión, puesto que mediante este procedimiento se evita la descomposición de la muestra, y se minimiza la orientación preferente. En la figura 3 se representa el diagrama de difracción de rayos X observado y calculado por el método de Rietveld, y en la tabla 1 se presentan los datos cristalográficos para este ajuste.

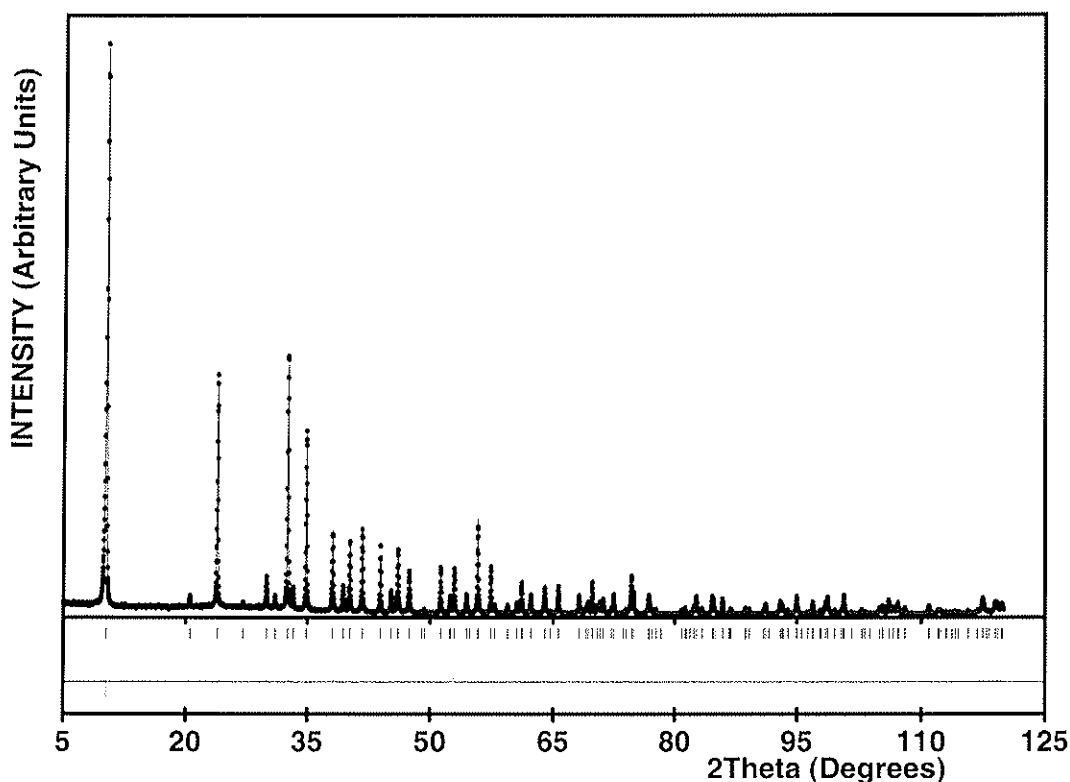


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X observado y calculado para la fase α -HfNBr.

A diferencia de los politipos β -MNX en los que el metal es heptacoordinado, en la fase α -HfNBr el metal presenta un índice de coordinación 6, en un poliedro que puede describirse como un octaedro muy distorsionado (véase la figura 2-c y los ángulos y distancias de enlace de la tabla 1). El grupo espacial, Pbnm, fue determinado previamente mediante reconstrucción de la red recíproca a partir de la obtención de microfotografías de distintos planos de difracción de electrones.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de la fase α -HfNBr

Datos cristalográficos

Grupo espacial	Pmmn (N° 59), Z=4
a(Å)	4.11654(5)
b(Å)	3.56085(5)
c(Å)	8.64406(9)
Volumen de la celda	126.708(3) Å ³

Coordenadas atómicas y factores de temperatura isótropos (en Å²)

Atomo	posición Wyckof	x/a	y/b	z/c	B
Hf	2b	1/4	3/4	0.10001(8)	2.73(2)
Br	2a	1/4	1/4	0.33926(2)	3.25(4)
N	2a	1/4	1/4	0.9582(11)	2.4(2)

Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados

d (Hf-N) (x2)	2.152(6)		
d (Hf-N) (x2)	2.123(3)		
d (Hf-Br) (x2)	2.728(1)		
Br-Hf-Br	81.44(4)	Br-Hf-N (x2)	83.5(4)
Br-Hf-N (x2)	165(2)	Br-Hf-N (x4)	100.7(3)
N-Hf-N	111.6(4)	N-Hf-N (x4)	82.1(2)
N-Hf-N	151.6(4)		

Parámetros del ajuste de perfil realizado por el método de Rietveld

$N_p, N_{refl}, N_{(d)}$	6000, , 128
$P_p, P_i, P_g^{(c)}$	4, 3, 0
R_{Bragg}, R_F, χ^2	5.5, 4.0, 2.2
$R_p, R_{wp}, R_{exp}^{(a)}$	6.7, 8.6, 5.8
$f_p^{(b)}$	

3) Química de intercalación de las fases β -MNX y α -MNX

Se ha observado que el grado de intercalación de litio de las fases β -MNX depende tanto de la composición como de la microestructura de la muestra. La síntesis de las redes precursoras de los compuestos de zirconio es reproducible, y todas las muestras presentan el mismo contenido en litio tras el tratamiento con n-butil litio (aproximadamente 0.2 átomos de litio por fórmula unidad). Las muestras litiadas presentan temperaturas críticas de 12 K (para $\text{Li}_{0.2}\text{ZrNCl}$) y 13.5 K (para $\text{Li}_{0.2}\text{ZrNBr}$). Este comportamiento concuerda con los resultados de los experimentos de intercalación electroquímica, que son reproducibles para distintas muestras de β -ZrNCl y β -ZrNX (véase la figura 4).

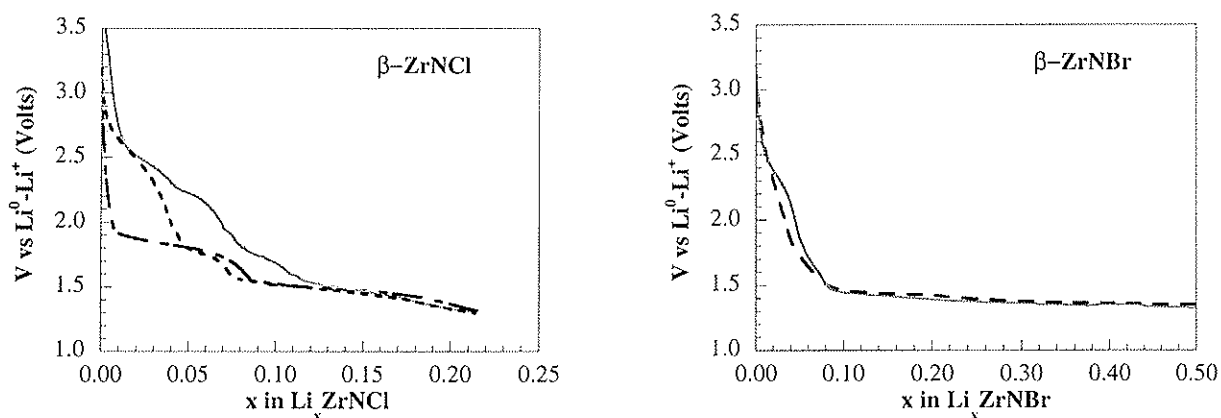


Figura 4. Comportamiento electroquímico de diferentes muestras de β -ZrNX.

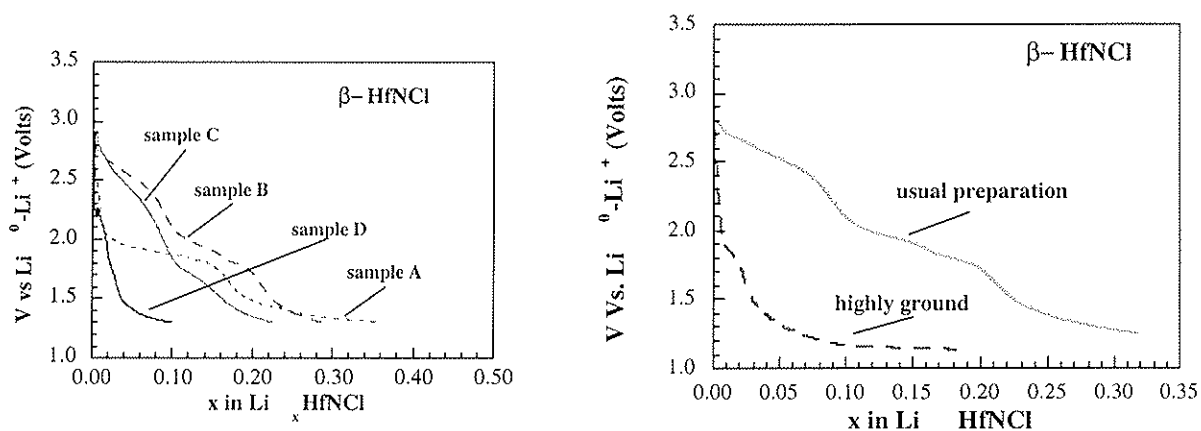


Figura 5. Comportamiento electroquímico de diferentes muestras de β -HfNCl

Las muestras de hafnio presentan irreproducibilidad en el grado de intercalación de litio obtenido tanto químicamente como electroquímicamente. (véase la figura 5).

El contenido en litio obtenido mediante tratamiento con n-butil litio varía entre 0.1 y 0.67, correspondiente a muestras no superconductoras (para $x < 0.2$) y a muestras superconductoras con una temperatura crítica de 25 K (para $x = 0.67$). Por otra parte, se ha observado que las muestras molidas en mortero de ágata presentan un grado de intercalación de litio inferior al de las muestras que no han sido sometidas a este proceso. (figura 5) El tratamiento de las muestras de β -HfNCl con naftil sodio ha dado lugar a una muestra superconductora con una temperatura crítica de 20 K, determinada a partir de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

La fase α -HfNBr no presenta un grado de intercalación detectable electroquímicamente en experimentos realizados en celdas similares a las utilizadas para las fases β -MNX. La litiación con n-butil litio de muestras de esta fase induce su descomposición, detectada por el cambio de color de amarillo pálido a blanco que se produce instantáneamente. El tratamiento de estas mismas muestras con naftil litio produce un cambio de color de amarillo pálido a negro. A pesar de que el color negro es característico de las muestras superconductoras obtenidas por litiación de las fases β -MNX, las medidas de susceptibilidad magnética realizadas hasta 4 K sobre las muestras de α -HfNBr tratadas con naftil litio no permitieron detectar superconductividad.

4) *Microscopía electrónica de alta resolución*

El estudio de las muestras por microscopía electrónica de alta resolución ha permitido determinar el origen del comportamiento irreproducible de intercalación de litio en las muestras β -HfNCl. La figura 6 corresponde a una imagen de alta resolución, según el eje de zona [010], de una muestra de esta fase que presenta tras tratamiento con n-butil litio un comportamiento superconductor con $T_c = 25$ K. En dicha imagen y otras similares se observa que el material no presenta defectos estructurales, y que el *gap* de Van der Waals donde tiene lugar la inserción de litio se extiende uniformemente desde la parte más interna de los cristales hasta su borde, permitiendo de este modo la difusión del litio a través del cristal. En la figura 7 presentamos una imagen equivalente para una

muestra que intercala muy poco litio y no presenta un comportamiento superconductor. Se observan claramente dos zonas, A y B, situadas en el borde del cristal y en la parte interior de éste respectivamente, con composiciones HfO_2 (zona A) y $\beta\text{-HfNCl}$ (zona B).

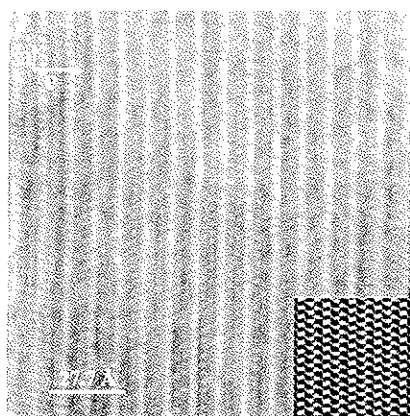


Figura 6. Imagen de microscopia electrónica de alta resolución de $\beta\text{-HfNCl}$.

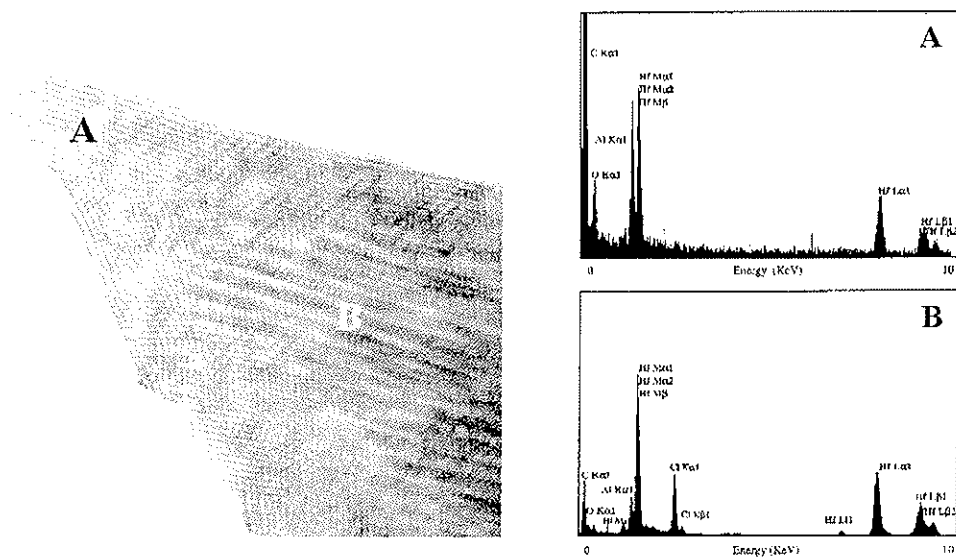


Figura 7. Imagen de microscopia electrónica de alta resolución según el eje de zona [010] de muestras de $\beta\text{-HfNCl}$ que presentan baja capacidad de intercalación de litio.

El estudio por microscopía electrónica de esta muestra y otras similares, combinado con el análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, permite concluir que la presencia de trazas de oxígeno en algunas muestras -cuya composición química real es $\text{HfN}_{1-x}\text{O}_x\text{Cl}$ - es responsable de que algunas muestras de β -HfNCl no intercalen litio y consiguientemente no den lugar a un comportamiento superconductor. En las muestras de zirconio -tanto en el compuesto β -ZrNBr como β -ZrNCl- no se observan trazas de oxígeno, y las imágenes correspondientes de microscopía electrónica de alta resolución son similares a las de la figura 6. Por otra parte, el estudio microestructural de muestras sometidas a molienda indica la presencia de defectos estructurales, en concreto el desplazamiento de las capas paralelamente al eje c, que inhiben la difusión de litio a través del *gap*, lo que explica el comportamiento electroquímico observado. (Véase la figura 5).

El estudio de microscopía electrónica de alta resolución de la fase α -HfNBr permite confirmar el modelo estructural propuesto a partir de la simulación de imágenes (figura 8). Por otra parte, los cristales no presentan defectos apreciables.

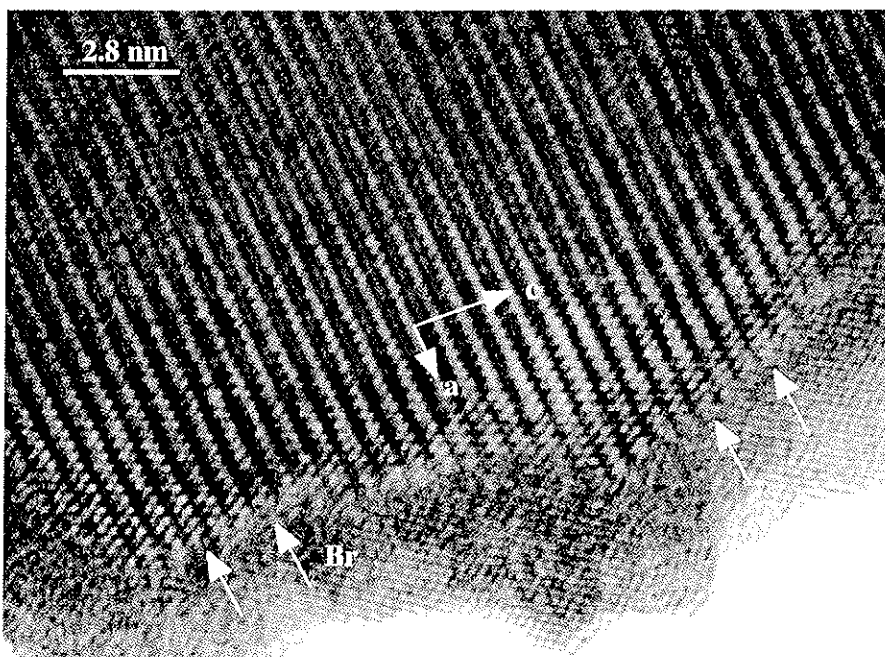


Figura 8. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase α -HfNBr según el eje de zona [010].

5) Propiedades magnéticas

En la figura 9 se presentan los ciclos de histéresis para las muestras superconductoras $\text{Li}_{0.22}\text{ZrNCl}$ y $\text{Li}_{0.44}\text{HfNCl}$. El comportamiento magnético de ambos compuestos indica la existencia de superconductividad de tipo II. Las muestras de zirconio presentan transiciones estrechas que indican una distribución homogénea del litio, mientras que las muestras de hafnio dan lugar a transiciones superconductoras anchas. La presencia de trazas de oxígeno, unida a la existencia de defectos estructurales de diversa índole conlleva una inhomogeneidad química y microestructural en estas muestras, que explica el comportamiento magnético observado.

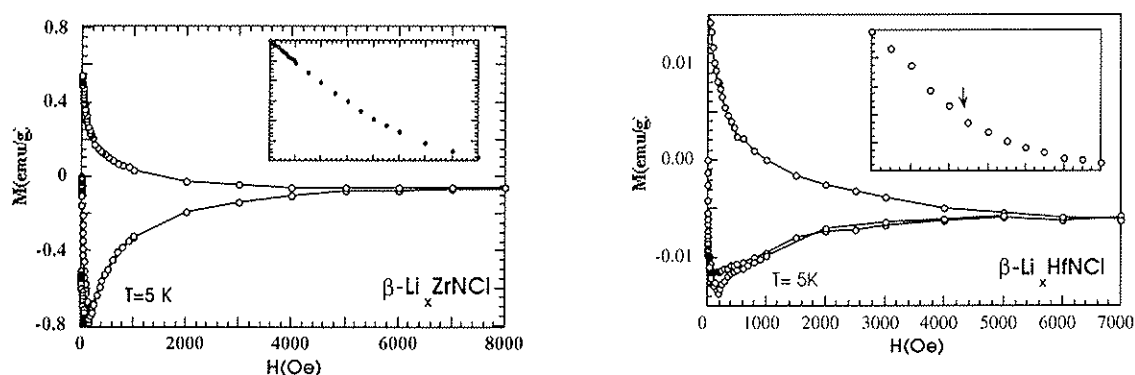


Figura 9. Curvas de magnetización de las muestras $\text{Li}_{0.22}\text{ZrNCl}$ y $\text{Li}_{0.44}\text{HfNCl}$.

Bibliografía

- (1) Fuertes, A.; Vlassov, M.; Beltrán-Porter, D.; Alemany, P.; Canadell; Casañ-Pastor, N.; Palacín, M.R. *Chem. Mat.* 11 (1999), 203.
- (2) Vlassov, M., Palacín, M.R., Beltrán-Porter, D., Oró-Solé, J., Canadell, E., Alemany, P., and Fuertes, A., *Inorg. Chem.*, 1999. 38, 4530-4538.
- (3) Fuertes, A.; Vlassov, M.; Beltrán Porter, D.; Palacín Peiró, M.R. Patent application number 9901978, Oficina Española de Patentes y Marcas, Spain, 1999.
- (4) Hulliger, F. *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*; Volume 5, p. 263. Ed. by F. Lévy; D.Reidel Publishing Company, Dordrecht /Boston, 1976.
- (5) Adolphson, D.G.; Corbett, J.D. *Inorg. Chem.* 15(1976), 1820.

B) PUBLICACIONES

Los resultados descritos en el apartado anterior representan el primer estudio de la influencia de la microestructura y la composición química de los compuestos Li_xMNX sobre sus propiedades superconductoras, así como el primer estudio cristaloquímico de la nueva fase $\alpha\text{-HfNBr}$. Hasta el momento, y en el seno del presente proyecto, se han publicado o enviado para su publicación los siguientes artículos (se adjuntan separatas de los artículos ya publicados):

1. J.Oró-Solé, M.T.Caldés Ricós, M.Vlassov, D.Beltrán-Porter and A.Fuertes
"High Resolution Electron Microscopy Study of Hafnium Nitride Chloride"
Chemistry of Materials, 1999, 11, 3425-3429.
2. J.Oró-Solé, M.T.Caldés, M.R.Palacín, M.Vlassov, D.Beltrán-Porter, B.Martínez and A.Fuertes
"Lithium Intercalation Chemistry, Microstructure and Superconductivity in Zirconium and Hafnium Nitride Halides"
Solid State Sciences, 2 (2000), 79-88.
3. M.R.Palacín, J.Oró-Solé, M.Vlassov, B.Martínez, D.Beltrán-Porter, M.T.Caldés and A.Fuertes
"Intercalation chemistry of superconducting zirconium and hafnium nitride halides"
Journal of Inorganic Materials, en prensa, (2001)
4. J.Oró Solé, M.Vlassov, D.Beltrán-Porter, M.T.Caldés, V.Primo and A.Fuertes.
"Synthesis and Crystal Chemistry of $\alpha\text{-HfNBr}$ "
Chemistry of Materials, enviado (2001)