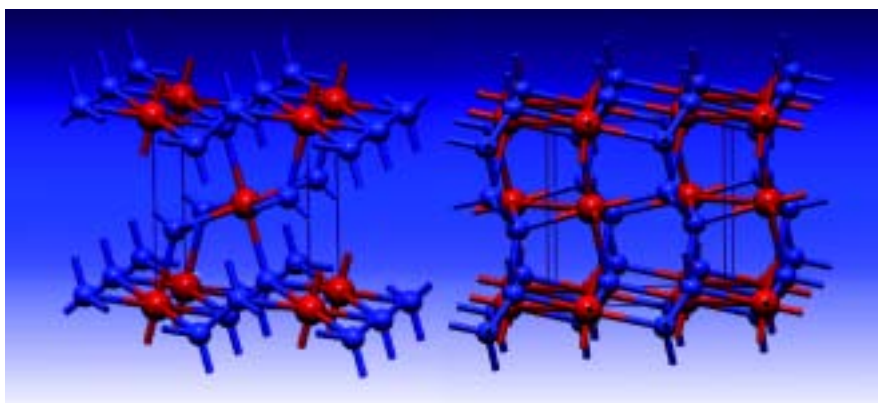


Els nitrurs de metalls nobles: un exemple de complementarietat entre teoria i experiment

AVENÇOS EN CIÈNCIA DE MATERIALS

Els nitrurs de metalls nobles del grup del platí (Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Pd) han despertat recentment un gran interès. Fins fa poc es pensava que aquests metalls no podien donar lloc a nitrurs estables i, de fet, ha estat necessari treballar a altes pressions i temperatures per poder-los obtenir. La utilització conjunta de tècniques experimentals i teòriques ha estat essencial per caracteritzar aquests nous

materials. Enguany la revista *Journal of Materials Chemistry* ha destacat en la seva contraportada un article dels investigadors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), Enric Canadell i Eduardo Hernández, on demostren clarament que la inestabilitat de Peierls no juga cap paper rellevant en aquests compostos, contràriament al que es pensava. El model desenvolupat, a més, permet entendre la correlació entre estructura i propietats de transport per a aquests nitrurs.



1. Estructura marcassita (esquerra) i arsenopirita (dreta) calculades per a l'IrN₂.

A partir del moment en què es va entendre que la matèria està formada per àtoms, i aquests van ser tabulats en els aproximadament cent tipus diferents del que es coneix com a taula periòdica dels elements, un dels objectius de la Química i de la Ciència de Materials va ser combinar diferents elements per obtenir compostos que poguessin ser tecnològicament interessants per les seves propietats, evidentment diferents de les dels materials de partida. Així doncs, els científics han jugat a combinar de manera cada vegada diferent aquests elements per formar nous materials i posteriorment caracteritzar les seves propietats.

Un grup de compostos particularment important és el dels nitrurs, és a dir, compostos en què el nitrogen es combina amb altres elements. Els nitrurs es caracteritzen per ser materials amb una alta duresa i resistència mecànica, cosa que els fa molt interessants per a moltes aplicacions tecnològiques. Per exemple, el nitrogen forma compostos que es poden considerar com a covalents amb elements dels grups 13,

14 i 15. Un prototip d'aquests és el nitrur de bor (BN), isoelectrònic amb el carboni, que presenta una estructura en capes (hexagonal) similar a la del grafit i una estructura tridimensional (cúbica) com la del diamant, a la duresa del qual és comparable.

“En algunes ocasions s’ha observat que dos elements no reaccionen, és a dir, no formen nous compostos. Aquest és el cas dels anomenats gasos nobles que, a causa de la seva estructura electrònica són poc reactius i formen molt pocs compostos estables; d’aquí ve el seu nom de ‘nobles’ o ‘inerts’. Però tret dels gasos nobles, els elements tendeixen a combinar-se formant nous compostos. És per això que cridava l’atenció el fet que durant molt de temps cap grup de recerca fos capaç de preparar algun tipus de nitrur amb els elements dels metalls nobles del grup del platí (Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Pd). Es va arribar a acceptar que aquests elements no podien formar nitrurs estables”, expliquen els investigadors.

Tanmateix, recentment alguns equips de recerca han pogut finalment sintetitzar nitrurs de platí, iridi i osmi. Però aquesta

síntesi només ha estat possible utilitzant altes pressions i temperatures. Per exemple, el nitrur de platí només es forma a pressions superiors a 45 GPa (1 GPa = 10⁴ atmosferes) i temperatures de l'ordre dels 2.000 K. “Les condicions a les quals es formen aquests compostos són tan extremes que avui dia és difícil obtenir-los en quantitats suficients per poder fer una caracterització completa, encara que una vegada obtinguts sigui possible portar-los a pressió i temperatura ambientals”, expliquen.

El primer nitrur de metall noble que es va preparar va ésser el de platí, sintetitzat el 2004 [Gregoryanz et al., *Nature Materials* 3, 294 (2004)]. Aquest compost es forma quan els reactius, platí en pols i nitrogen gas, són sotmesos a pressions superiors a 45 GPa i temperatures per sobre dels 2.000 K. Una de les propietats que fa més interessant aquest compost és la seva extraordinària duresa. Al principi, les mesures experimentals semblaven compatibles amb una estequiometria PtN i l’estructura de la zincblend (la mateixa que la del diamant, però amb els àtoms de carboni substituïts alternativament per un de platí i un de nitrogen). Tanmateix, aquests resultats van ser revisats més tard [Crowhurst et al., *Science* 311, 127 (2006)] en un treball en el qual, gràcies a l’ús conjunt de tècniques experimentals i teòriques, es va poder establir sens dubte que la composició química correcta era PtN₂ i que l’estructura cristal·lina era la d’un altre material ben conegut, la pirita. Aquests fets il·lustren clarament les dificultats que presenta la caracterització d’aquests materials.

Les dificultats tècniques per obtenir aquests nous nitrurs i determinar-ne l’estructura i propietats de manera fiable han

motivats un esforç important per resoldre el problema de la caracterització mitjançant tècniques teòriques acurades. Avui dia els mètodes de càlcul basats en la Teoria del Funcional de la Densitat permeten determinar les propietats estructurals i mecàniques de compostos d'aquest tipus amb un marge d'error de l'1-2%. "Aquesta metodologia permet calcular les forces exercides sobre els diferents àtoms d'una estructura donada i, per tant, es pot relaxar aquesta estructura fins a trobar l'estructura òptima per a una pressió donada", expliquen Canadell i Hernández. Tanmateix, es planteja el problema que mitjançant aquestes tècniques no es pot obtenir automàticament l'estructura més estable d'entre totes les possibles per a una estequiometria donada. Com que cal emprar una estructura inicial determinada, es condiona en certa manera quina, entre les diferents estructures possibles, s'obté al final de l'optimització. És per això que l'èxit en la predicció de l'estructura més estable està condicionada per la imaginació i la intuïció química de l'investigador.

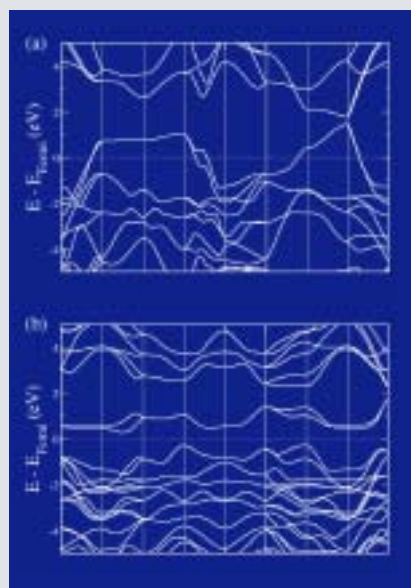
"Un cas particularment interessant ha estat el del nitrur d'iridi, IrN₂. La quantitat de material obtinguda experimentalment era tan minsa que va ser impossible determinar la seva estructura amb les tècniques usuales de cristal·lografia. Fins i tot la seva composició química exacta era molt dubtosa", comenten.

Les peces del trencaclosques del nitrur d'iridi

En primer lloc, el compost donava un senyal Raman amb un gran nombre de freqüències (més de deu), la qual cosa vol dir que l'estructura havia de ser més complexa que la del PtN₂, que només presenta cinc modes actius en l'espectre Raman. En segon lloc, el fet que es detectés un senyal Raman implicava que el compost no pot ser metàl·lic. En tercer lloc, la utilització de raigs X no permetia la resolució de l'estructura ja que a causa de la major massa i densitat electrònica de l'Ir, les posicions de l'N no donaven lloc a un senyal clarament discernible en el patró de difracció. "Mitjançant espectroscòpia de raigs X es va poder determinar que l'estequiometria era IrN₂. Tanmateix, amb aquestes dades no era possible determinar quina era l'estructura real del compost que, d'altra banda, era molt interessant per la seva extraordinària duresa", comenten Canadell i Hernández.

Molts grups de recerca es van llançar

en una carrera contrarellotge per resoldre aquest enigma i finalment un grup de la Universitat de Berkeley i el Lawrence Berkeley National Laboratory va fer diana el 2007 [Yu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1136 (2007)]. L'estructura que havia estat tan esquiva va resultar ser idèntica a la de l'arsenopirita (vegeu Figura 1, dreta), similar a la de la marcassita (vegeu Figura 1, esquerra) però de simetria més baixa, amb una cel·la unitària doble respecte la marcassita i en què les distàncies Ir-Ir són alternativament llargues i curtes. "Aquest tipus de reducció de simetria es deu generalment a un fenomen anomenat inestabilitat de Peierls i aquest es va assumir que era el cas per l'esmentat material", expliquen els investigadors de l'ICMAB.



2. Estructures de bandes calculades per a l'IrN₂ amb l'estructura marcassita (a) i arsenopirita (b).

"Tanmateix, tot i que aquesta atribució semblava natural, hi havia indicacions de que no era així. Resoldre aquesta qüestió és fonamental si es vol tenir algun model que permeti preveure el tipus d'estructura i sobretot les propietats que cal esperar per a aquests materials. Per exemple, una inestabilitat de Peierls en un sistema metàl·lic unidimensional fa que es perdi el comportament metàl·lic i es converteixi en un semiconductor", comenten. Com es pot veure a la Figura 2, l'IrN₂ amb l'estructura marcassita (no dimeritzada) no presenta cap 'gap' d'energia al nivell de Fermi i per tant el compost ha de ser metàl·lic. En canvi, també a la Figura 2 es mostra que l'IrN₂ amb estructura arsenopirita (dimeritzada) presenta un 'gap' d'energia al nivell de Fer-

mi i per tant el material és semiconductor. Tot això pot fer pensar que l'argument basat en una inestabilitat de Peierls pot ser correcte. "Donades les dificultats experimentals per preparar-los, tenir un model senzill que permeti correlacionar la composició, estructura i propietats d'aquests nitrurs, seria una guia inestimable per desenvolupar aquests materials", expliquen Canadell i Hernández.

Un estudi teòric posterior [Hernández i Canadell, *J. Mater. Chem.* 18, 2090 (2008)] ha demostrat clarament, tant en base a càlculs de primers principis com en base a arguments independents del mètode de càlcul, que la inestabilitat de Peierls no juga cap paper rellevant en aquests compostos. "Per exemple, d'acord amb càlculs precisos, l'hipotètic compost RhN₂, que és isoelectrònic l'IrN₂, hauria de ser metàl·lic en la seva forma dimeritzada amb estructura arsenopirita, la qual cosa és difícil d'entendre si l'origen de l'estructura és una inestabilitat de Peierls. El cas de l'RhN₂ encara és més interessant. Els càlculs indiquen que aquest hauria de ser estable en dues formes diferents: la dimeritzada amb estructura arsenopirita i la no dimeritzada, amb estructura marcassita. Les dues formes haurien de ser metàl·liques, encara que amb diferents anisotropies. També es va preveure que els OsN₂ i RuN₂ són metàl·lics i presenten una estructura de tipus marcassita, la qual cosa també sembla estar en conflicte amb la proposta d'una inestabilitat de Peierls en aquests materials", expliquen Canadell i Hernández.

L'estudi en detall de la seva estructura electrònica ha permès demostrar que es pot descriure com un equilibri entre dos factors. D'una banda, la tendència a crear enllaços metall-metall alternativament forts i febles al llarg de les cadenes d'octaedres que es troben en l'estructura marcassita. De l'altra, la resistència que s'oposa a qualsevol canvi estructural pel fet que les diferents cadenes octaèdriques estan lligades per enllaços N-N forts, conferint una rigidesa considerable al sistema. Aquest estudi ha posat en clar que, fins i tot en un hipotètic sistema en què res s'oposés a l'establiment de distàncies metall-metall alternativament curtes i llargues, aquesta distorsió no seria una distorsió de Peierls. El model desenvolupat permet entendre la correlació entre estructura i propietats de transport per a aquests nitrurs, així com les importants diferències amb els corresponents fosfurs i arseniürs. ■