

**Tabla 4.2.** Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  obtenidos por difracción de rayos X.

<i>Datos cristalográficos</i>						
Grupo espacial	I4/mmm (N° 139)					
a (Å)	4.0491(2)					
c (Å)	12.5955(6)					
Z	2					
<i>Coordenadas atómicas</i>						
átomo	pos. Wyckoff	x/a	y/b	z/c	oc.	B(Å <sup>2</sup> )
Sr	4e	0	0	0.35394(11)	1	1.90(6)
Nb	2a	0	0	0	1	1.91(5)
N(1)	4c	0	0.5	0	0.5	0.9(2)
O(1)	4c	0	0.5	0	0.4	0.9(2)
O(2)	4e	0	0	0.1596(8)	1	2.8(3)
<i>Distancias de enlace (Å)</i>						
d(Nb-N,O(1))(×4)(Å)	2.025					
d(Nb-O(2))(×2)(Å)	2.015(1)					
d(Sr-O,N(1))(×4)(Å)	2.736(1)					
d(Sr-O(2))(×1)(Å)	2.442(1)					
d(Sr-O(2))(×4)(Å)	2.868(1)					
<i>Datos del afinamiento</i>						
$\lambda$ (Å)	1.540598					
rango $2\theta$ , tiempo adq.	$5^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$ , 15 h					
$N_p$ , $N_{refl}$ , $N_{irefl}$ <sup>(a)</sup>	3457, 70, 60					
$P_p$ , $P_i$ , $P_g$ <sup>(b)</sup>	13, 8, 7					
$R_{Bragg}$ , $R_F$ , $\chi^2$	5.69, 4.85, 13.0					
$R_p$ , $R_{wp}$ , $R_{exp}$ <sup>(c)</sup>	18.2, 23.6, 6.47					
$f_p$ <sup>(d)</sup>	2.5					
<p>(a) <math>N_p</math>, <math>N_{refl}</math>, <math>N_{irefl}</math> se refieren al número de puntos experimentales, número total de reflexiones y número de reflexiones independientes respectivamente.</p> <p>(b) <math>P_p</math>, <math>P_i</math>, <math>P_g</math> corresponden al número de parámetros de perfil, parámetros dependientes de la intensidad y parámetros globales afinados, respectivamente. Se ha utilizado una función pseudo-Voigt para el ajuste del perfil, y se han realizado correcciones de asimetría y de orientación preferencial. La orientación preferencial y la asimetría se corrigieron mediante las expresiones March-Dollase y Berar-Bardinozzi respectivamente.</p> <p>(c) Los factores-R convencionales (<math>R_p</math>, <math>R_{wp}</math>, <math>R_{exp}</math>) se calcularon utilizando corrección de fondo. (véase ref. [200] para definiciones).</p> <p>(d) Las desviaciones estándar de la tabla están multiplicadas por el parámetro de Pawley <math>f_p</math> para obtener valores con mayor significado físico (véase ref. [200] para definiciones).</p>						

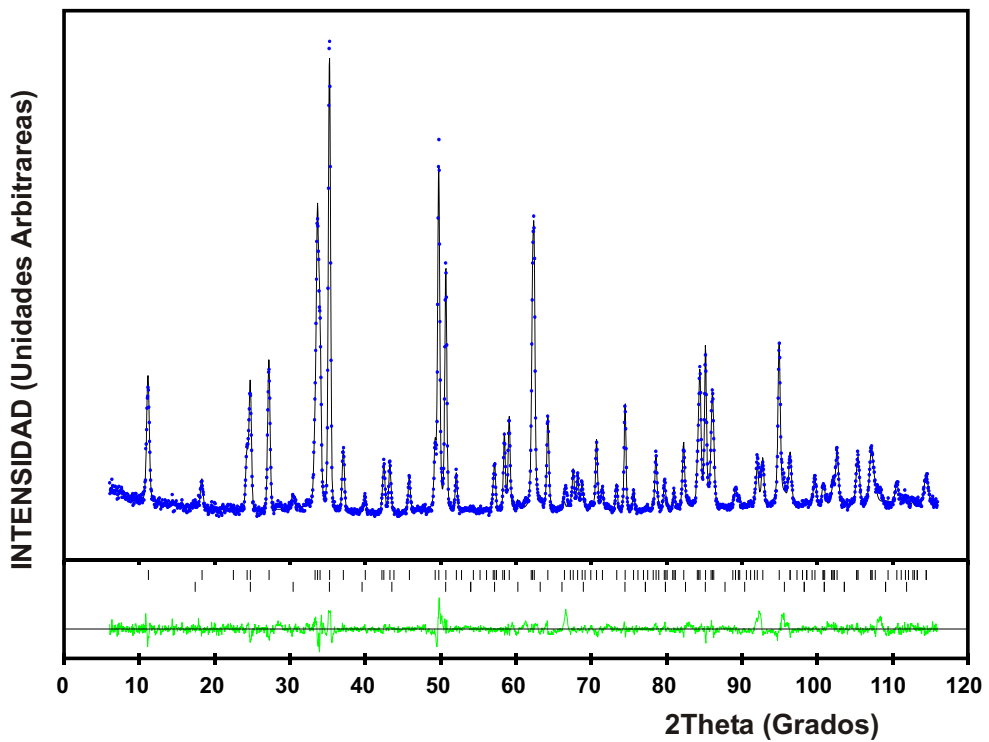


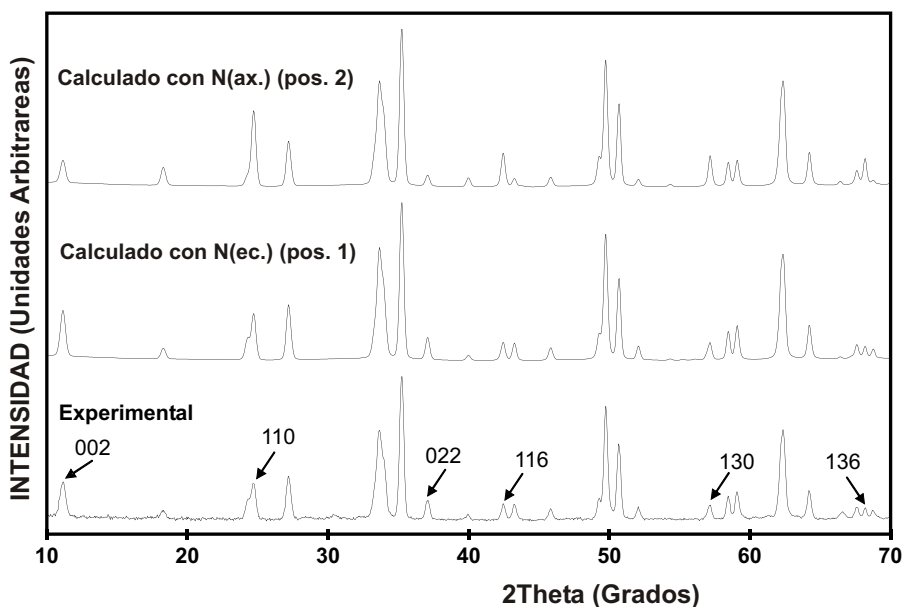
Figura 4.13. Diagramas de difracción de neutrones observado y calculado para la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ . La segunda fase corresponde a la perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  [125].

**Tabla 4.3.** Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento del compuesto  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  obtenidos por difracción de neutrones.

<i>Datos cristalográficos</i>					
Grupo espacial	I4/mmm (N° 139)				
a (Å)	4.0506(2)				
c (Å)	12.5936(9)				
Z	2				
<i>Coordenadas atómicas</i>					
átomo	pos. Wyckoff	x/a	y/b	z/c	oc.
Sr	4e	0	0	0.3532(3)	1
Nb	2a	0	0	0	1
N(1)	4c	0	0.5	0	0.36(3)
O(1)	4c	0	0.5	0	0.64(3)
O(2)	4e	0	0	0.1604(6)	1
<i>Factores de Temperatura<sup>(a)</sup></i>					
átomo	$10^3 \beta_{11}$	$10^3 \beta_{22}$	$10^4 \beta_{33}$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )	
Sr	16(2)	16(2)	10(3)	0.87	
Nb	7(2)	7(2)	6(3)	0.42	
O, N(1)	7(3)	4(3)	14(3)	0.54	
O(2)	26(3)	26(3)	21(9)	1.59	
<i>Distancias de enlace (Å)</i>					
d(Nb-N,O(1))(×4)(Å)			2.025		
d(Nb-O(2))(×2)(Å)			2.020(9)		
d(Sr-O,N(1))(×4)(Å)			2.743(3)		
d(Sr-O(2))(×1)(Å)			2.428(9)		
d(Sr-O(2))(×4)(Å)			2.8693(6)		
<i>Datos del afinamiento</i>					
$\lambda$ (Å)	1.2253				
rango $2\theta$ , incremento	$6^\circ \leq 2\theta \leq 116^\circ$ , 0.05°				
$N_p, N_{refl}$ <sup>(b)</sup>	2200, 133				
$P_p, P_i, P_g$ <sup>(c)</sup>	11, 12, 1				
$R_{Bragg}, R_F, \chi^2$	3.3, 4.9, 2.8				
$R_p, R_{wp}, R_{exp}$ <sup>(d)</sup>	14.1, 12.5, 7.48				
$f_p$ <sup>(e)</sup>	2.9				
<p>(a) De acuerdo con la expresión: <math>exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]</math>. En todos los casos <math>\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0</math>.</p> <p>(b) <math>N_p, N_{refl}</math> se refieren al número de puntos experimentales y número total de reflexiones respectivamente.</p> <p>(c) <math>P_p, P_i, P_g</math> corresponden al número de parámetros de perfil, parámetros dependientes de la intensidad y parámetros globales afinados, respectivamente. Se ha utilizado una función pseudo-Voigt para el ajuste del perfil, y se han realizado correcciones de asimetría y de orientación preferencial. La orientación preferencial y la asimetría se corrigieron mediante las expresiones March-Dollase y Berar-Bardinozzi respectivamente.</p> <p>(d) Los factores-R convencionales (<math>R_p, R_{wp}, R_{exp}</math>) se calcularon utilizando corrección de fondo. (véase ref. [200] para definiciones).</p> <p>(e) Las desviaciones estándar de la tabla están multiplicadas por el parámetro de Pawley <math>f_p</math> para obtener valores con mayor significado físico (véase ref. [200] para definiciones).</p>					

Como parámetros iniciales se utilizaron los obtenidos mediante difracción de rayos X. El factor de ocupación se fijó a la unidad para el Nb y se afinó para el resto de los átomos. Las ocupaciones para el Sr y el O(2) no se desviaron del valor inicial después del primer ciclo de afinamiento, por lo que se fijaron a la unidad para los ciclos posteriores.

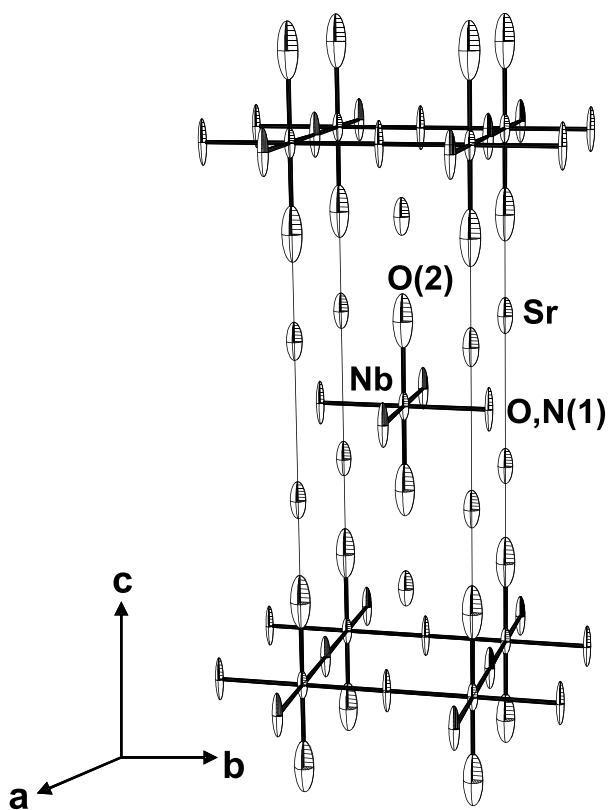
Con la finalidad de determinar la sensibilidad del método para la determinación de las posiciones de nitrógeno, se calcularon dos diagramas de difracción de neutrones utilizando los parámetros de perfil afinados y la longitud de onda del experimento ( $\lambda = 1.2253 \text{ \AA}$ ). Para el cálculo del primer difractograma se situaron los átomos de nitrógeno en las posiciones ecuatoriales (4c), y los átomos de oxígeno en las posiciones axiales (4e). El segundo difractograma se calculó con los átomos de nitrógeno ocupando la posición axial (4e). Los resultados se muestran en la figura 4.14 donde también se ha incluido el difractograma experimental. La reflexiones cuya intensidad está más afectada por las posiciones de los átomos de nitrógeno se han indexado e



**Figura 4.14.** Diagramas calculados de difracción de neutrones para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$  con los átomos de nitrógeno ocupando las posiciones ecuatoriales y axiales del octaedro de niobio. El difractograma experimental se muestra abajo, y en él se indican mediante flechas las reflexiones mayormente afectadas por la posición de los átomos de nitrógeno.



indicado mediante flechas. Las intensidades de las reflexiones 002, 110, 022, 116, 130 y 136 son muy sensibles a la posición del nitrógeno porque los correspondientes planos cristalográficos contienen las posiciones 4c (planos (002) y (022)) o bien las posiciones 4e (planos (110), (116), (130) y (136)). El mayor factor de difusión de neutrones del nitrógeno (9.36 fm) con respecto al del oxígeno (5.81 fm) provoca un aumento de la intensidad de las reflexiones 002 y 022 cuando este átomo se sitúa en la posición ecuatorial y, un aumento de las intensidades de las reflexiones 110, 116, 130 y 136 cuando ocupa la posición axial. La comparación de estos difractogramas con el experimental permite situar de forma inequívoca el nitrógeno en las posiciones ecuatoriales (posición 4c). Las ocupaciones de los átomos de oxígeno y nitrógeno se afinaron con la restricción de ser complementarias en esta posición, lo que condujo



**Figura 4.15.** Diagrama ORTEP de la celda unidad para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ , con elipsoides de temperatura con probabilidad del 75 %.

a los valores de 0.64(3) y 0.36(3) respectivamente. La perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  [125] se introdujo en el afinamiento como fase secundaria teniendo en cuenta la presencia de un pequeño pico de impureza alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ . En la figura 4.15 se presenta el modelo estructural obtenido que incluye los elipsoides de temperatura.

Las distancias de enlace observadas por difracción de neutrones son muy próximas a las determinadas mediante difracción de rayos X y a las que presenta la fase  $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ , si bien se pueden observar con respecto a esta fase diferencias pequeñas en los parámetros de celda y en las distancias de enlace Sr-O,N (tabla 4.4). Teniendo en cuenta que los radios iónicos del Nb(V) y del Ta(V) son idénticos<sup>1</sup>, estas diferencias se podrían atribuir al menor contenido de nitrógeno (con radio iónico ligeramente mayor que el oxígeno [20]) en el compuesto de niobio, o también a la presencia de Nb(IV) (con radio iónico ligeramente mayor al del Nb(V)).<sup>2</sup>

**Tabla 4.4.** Comparación de algunos parámetros cristalográficos de  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$  con respecto a  $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ .

parámetro	$\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$	$\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$
<b>a</b> (Å)	4.0506(1)	4.04127(3)
<b>c</b> (Å)	12.5936(9)	12.6073(2)
<b>d(Sr-O,N)</b> (Å)	2.428(3)	2.451(1)
	2.743(1)	2.728(1)
	2.8693(6)	2.864(1)

La composición afinada es  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ , que corresponde a un estado de oxidación formal de +4.72 para el niobio, lo cual implica la existencia de un 72 % de Nb(V) y un 28 % de Nb(IV). Para la muestra utilizada en el estudio por difracción de rayos X se consideró la estequiometría  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{2.8}\text{N}$  obtenida por análisis químico y termogravimétrico, que difiere en el contenido de oxígeno y nitrógeno de la estequiometría determinada por difracción de neutrones. Ambas formulaciones dan lugar a un estado de oxidación formal similar para el niobio, de +4.6 ( $\text{Sr}_2\text{NbO}_{2.8}\text{N}$ ) y +4.72. Las diferencias en los contenidos de nitrógeno y oxígeno obtenidos mediante análisis químico o difracción de neutrones pueden atribuirse a la presencia de la

<sup>1</sup>  $r(\text{Nb(V)})_{CN=6} = 0.78 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ta(V)})_{CN=6} = 0.78 \text{ \AA}$  [20]

<sup>2</sup>  $r(\text{Nb(IV)})_{CN=6} = 0.82 \text{ \AA}$  [20]

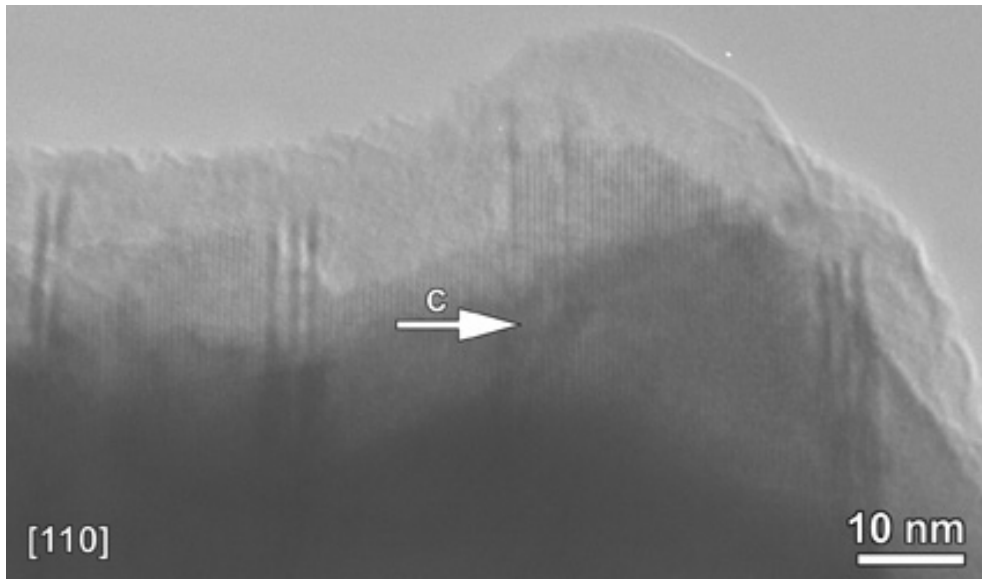
impureza  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  que se observa frecuentemente en estas muestras. La perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  presenta un contenido mayor en nitrógeno que la fase  $n=1$ ,<sup>3</sup> por lo que daría lugar a un aumento en la concentración de nitrógeno total de la muestra analizada. Por otra parte, la relación Sr/Nb que se determinó por Inducción de Plasma Acoplado (pág. 47) es inferior a la determinada en la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$  a partir de datos de difracción de neutrones. El mismo argumento expuesto para las diferencias observadas en el contenido de nitrógeno y oxígeno es válido también en este caso. Como ya se ha indicado, la impureza de fase perovskita (Sr:Nb, 1:1) da lugar a una disminución de la relación de concentraciones de estos metales en la muestra ( $C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}} = 1.9$ ) respecto al valor esperado para la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$  ( $C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}} = 2$ ). Como se detalla en el apartado 4.6 esta impureza ha sido detectada como un intercrecimiento en muestras de  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  y  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_{5+x}\text{N}_{2-x}$  por microscopía electrónica de alta resolución (HREM). En algunos cristales los dominios observados de fase  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  son de algunos nanómetros y podrían originar difusión coherente lo que explica la observación de esta impureza en el diagrama de difracción neutrones. Asimismo en otros cristales se observan intercrecimientos recurrentes de esta impureza, lo que también explica los resultados de análisis químicos.

#### 4.6. Estudio microestructural de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$

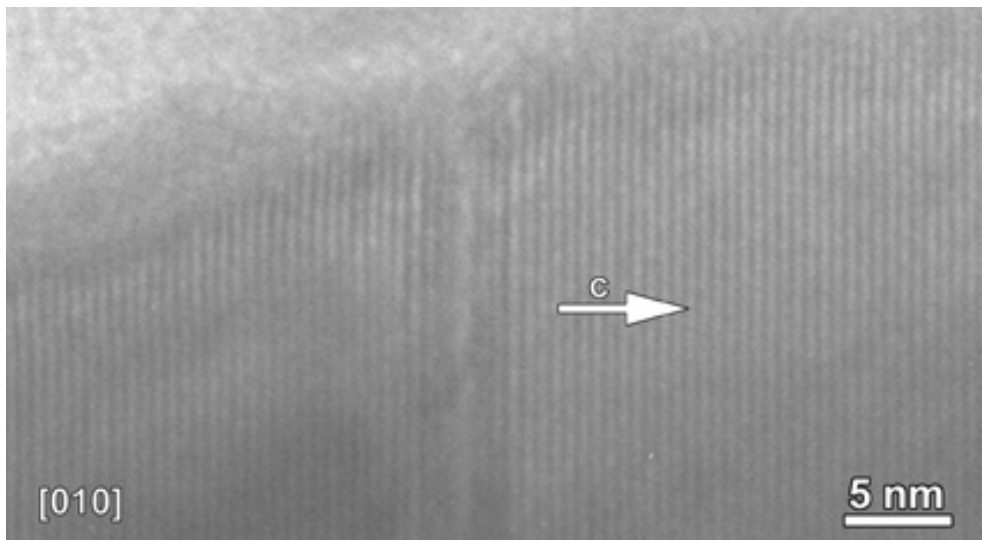
Las imágenes preliminares de microscopía electrónica de alta resolución se adquirieron en el microscopio Philips CM30 a 300 kV. En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran dos microfotografías adquiridas a lo largo del eje de zona [010] en las que se observan defectos planos en la dirección perpendicular al eje  $c$ . La resolución de este microscopio no permite determinar la estructura atómica de los defectos, por lo que se observaron las mismas muestras en el microscopio de 400 kV JEM del Centro de Microscopía Electrónica y Ciencia de Materiales (EMAT, Amberes).

En la figura 4.18 se presenta una imagen de microscopía electrónica de alta resolución correspondiente al eje de zona [010] obtenida en este microscopio. Las imágenes calculadas a partir de los parámetros de la tabla 4.3 para distintos valores de foco y espesor concuerdan con distintas partes de la imagen experimental. En la

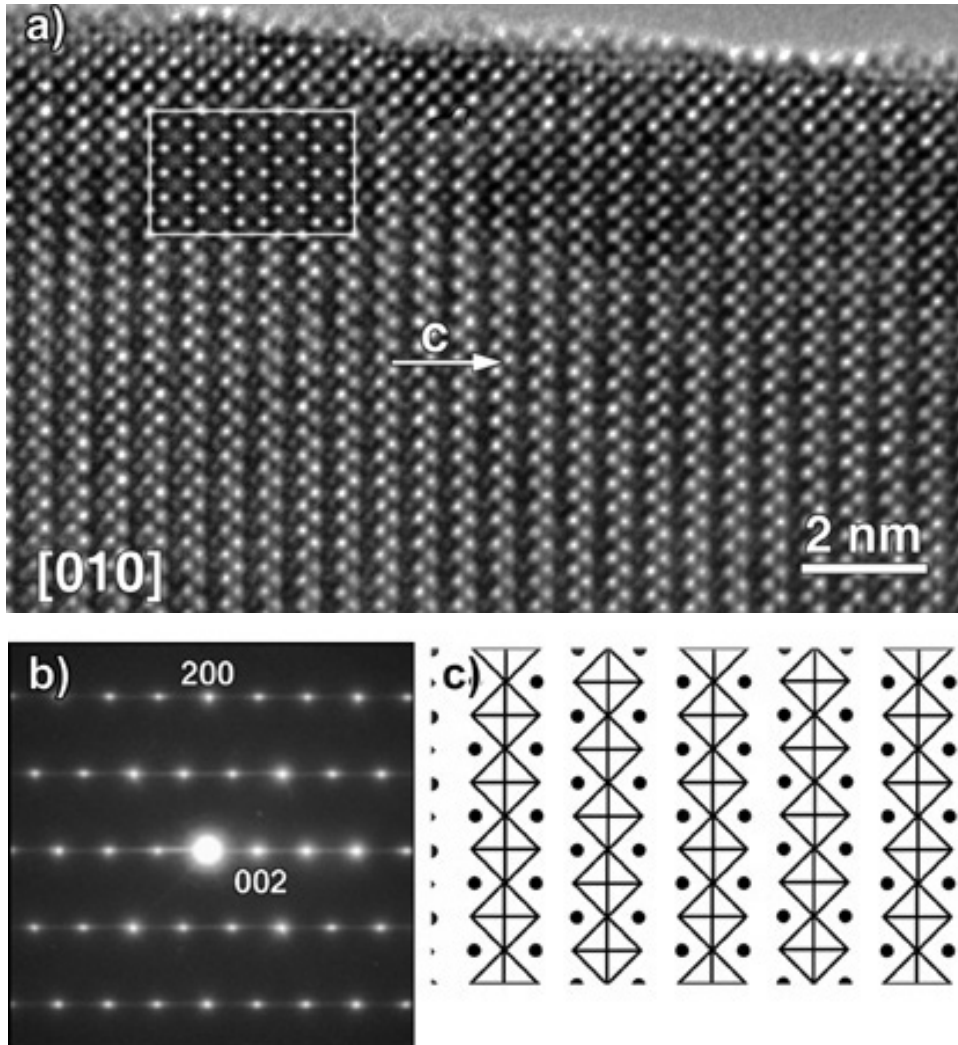
<sup>3</sup> Concentraciones calculadas de N:  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$ , 3.05 %;  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ , 6.18 %.  
Concentración de N determinada por análisis elemental: 4.08 (7) %.



**Figura 4.16.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  según el eje de zona  $[010]$ .

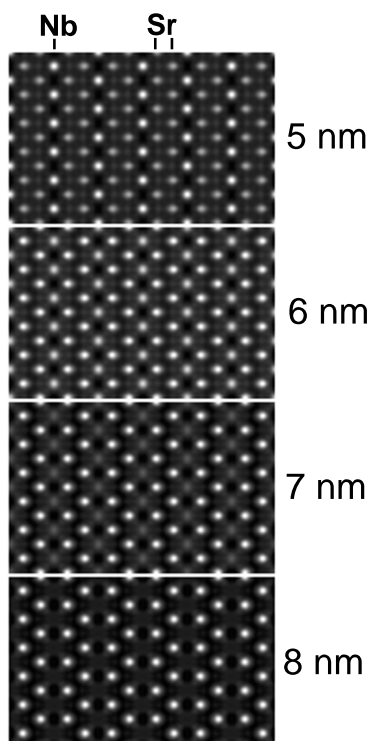


**Figura 4.17.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  según el eje de zona  $[010]$ .



**Figura 4.18.** a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución correspondiente al eje de zona [010] para el compuesto  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ . *Inset*: imagen calculada para un valor de foco de -57 nm y un espesor de 7 nm. b) Difracción de electrones correspondiente a la imagen anterior. c) Representación esquemática de la estructura simulada.

figura 4.19 se muestran las imágenes calculadas para distintos espesores de cristal con un valor de foco de  $-57$  nm, en el que se puede comprobar el buen acuerdo con la imagen experimental. La imagen simulada con un valor de foco de  $-57$  nm y un espesor de  $7$  nm se presenta insertada en la figura 4.18a. Los puntos más brillantes

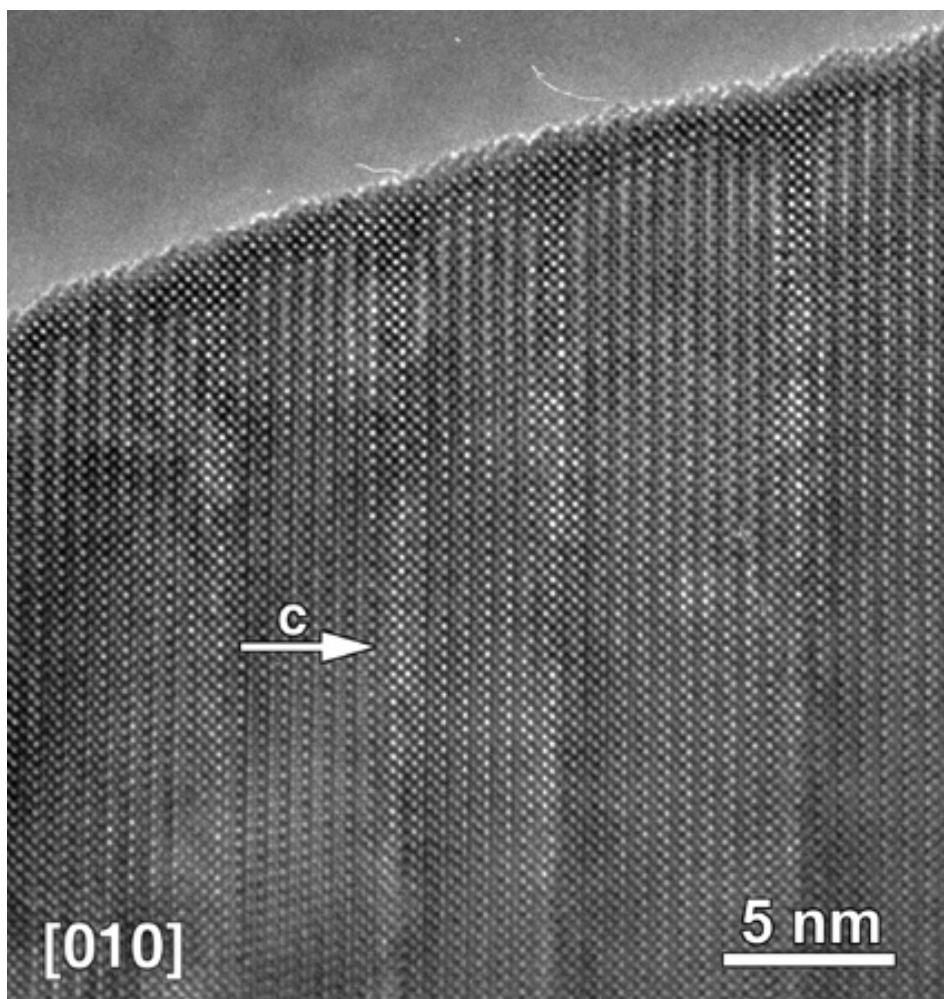


**Figura 4.19.** Imágenes calculadas para la estructura  $n=1$  según el eje de zona  $[010]$  con un valor de foco de  $-57$  nm.

corresponden a los átomos de estroncio y los menos intensos a los átomos de niobio. El cristal estudiado en este caso presenta intercrecimientos de otros miembros de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$  lo que da lugar a líneas difusas en las direcciones perpendiculares al plano  $ab$  en el diagrama de difracción de electrones correspondiente (4.18b). En algunos cristales se observa exclusivamente el contraste de la figura 4.18, mientras que en otros cristales éste se observa conjuntamente con otros contrastes debidos a diferentes tipos de defectos estructurales. Una representación esquemática de la imagen simulada para la fase  $n=1$  se presenta en la figura 4.18c, donde los átomos de estroncio se indican como puntos negros y los de niobio están

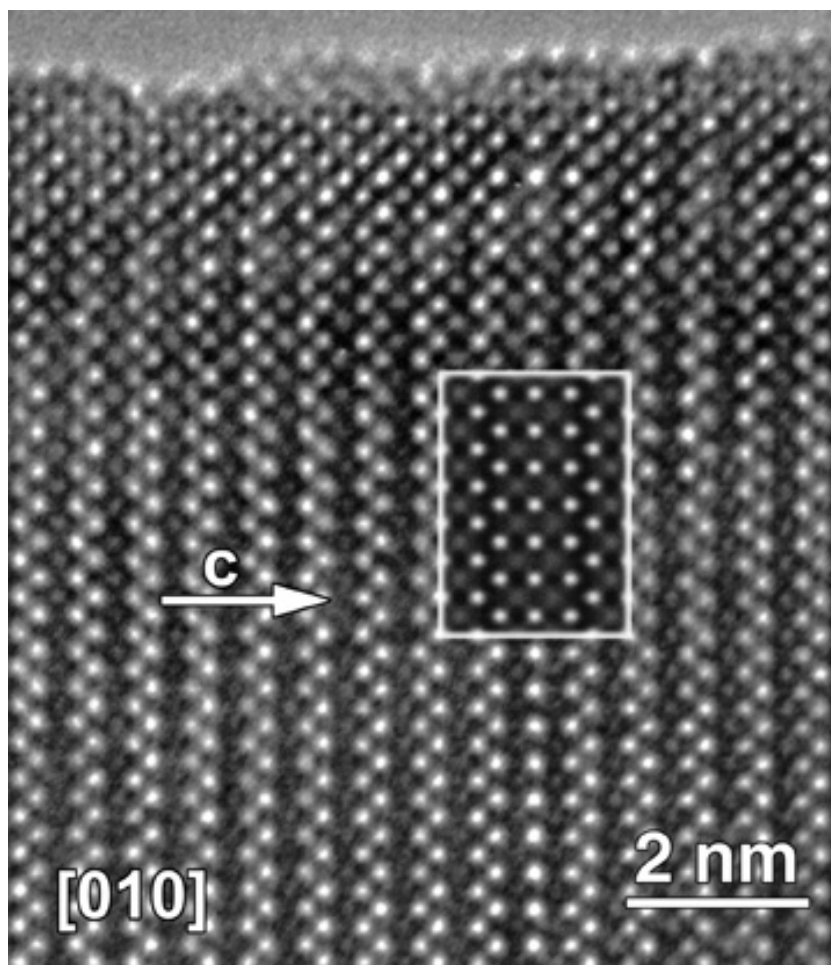
situados en el centro de los octaedros.

En la mayoría de los casos se han observado intercrecimientos a lo largo del eje  $c$  de otros términos de tipo Ruddlesden-Popper como en la figura 4.20. Estos defectos ofrecen un mecanismo para la acomodación de desviaciones locales de la estequiometría nominal, y se han observado frecuentemente en óxidos con estructuras de tipo Ruddlesden-Popper [201–204].



**Figura 4.20.** Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  en la que se observan intercrecimientos recurrentes de otros miembros de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$ .

En la figura 4.21 se presenta una imagen de uno de estos intercrecimientos. Mediante la simulación de imágenes pudimos determinar que se trataba de un intercrecimiento de la fase  $n=2$ , de composición ideal  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$ . La simulación de



**Figura 4.21.** Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  en la que se observa un intercrecimiento de la fase  $n=2$ . *Inset*: imagen calculada para un valor de foco de  $-57$  nm y un espesor de  $7$  nm.

la imagen de esta fase se obtiene al eliminar una de las columnas de octaedros de niobio perpendiculares al eje  $c$ . Al no existir datos cristalográficos sobre esta fase así como términos con  $n>1$ , la simulación de imágenes de estos compuestos se realizó utilizando modelos estructurales análogos al de la fase  $n=1$ . La imagen calculada



que proporcionó un mejor acuerdo con el contraste observado se presenta insertada en la misma figura (valor de foco -57 nm, espesor 7 nm). Como en la figura 4.18, los puntos más intensos corresponden a los átomos de estroncio y los menos brillantes a los átomos de niobio. Para ilustrar como se realiza este tipo de análisis, en la figura 4.22 se presentan las imágenes calculadas para distintos valores de foco y espesores. Si observamos un punto concreto de una de las simulaciones, vemos que su intensidad varía al cambiar el valor de foco y/o el espesor de la muestra, lo que implica que *a priori* no es posible asignar las posiciones atómicas a puntos determinados de las imágenes experimentales. Observando las imágenes en detalle se puede apreciar que una de las simulaciones que más se aproxima a la imagen experimental es la correspondiente a un valor de foco de -600 Å y un espesor de 80 Å. Al calcular las imágenes alrededor de estos valores (valor de foco= -600 Å, espesor= 80 Å), observamos que el valor de foco que mejor se corresponde a nuestra imagen es de -570 Å, como se muestra en la figura 4.23a. Para esta simulación se relacionan los puntos de mayor intensidad con los átomos de estroncio, pero ello viene determinado por el valor de foco y el espesor. Considérese, por ejemplo, que para un espesor de 3 nm la intensidad de estos puntos sería inapreciable y los más brillantes corresponderían a los de niobio. Asimismo es importante apreciar que para el valor de foco elegido las imágenes simuladas concuerdan con distintas regiones de la imagen de la muestra, caracterizadas por distintos espesores. En la figura 4.23b se presenta el esquema del defecto. Los átomos de estroncio se representan con puntos negros y los de niobio se sitúan en el centro de los octaedros.

En la misma muestra  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  también se han observado intercrecimientos de términos de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$  con  $n > 2$ . La fotografía de microscopía electrónica de alta resolución que se presenta en la figura 4.24 corresponde a un cristal de la fase  $n = 1$  en la que se ha observado un intercrecimiento del miembro  $n = 4$ . La interpretación de dicha imagen se presenta en la figura 4.25, en la que se muestra la mejor simulación para una pequeña región de esta imagen experimental, para un valor de foco de -57 nm y un espesor de 8 nm.

Asimismo se ha observado el intercrecimiento de dominios contiguos de distintos miembros de la familia Ruddlesden-Popper  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$  de órdenes superiores. En la figura 4.26 se presenta la imagen experimental y la simulación

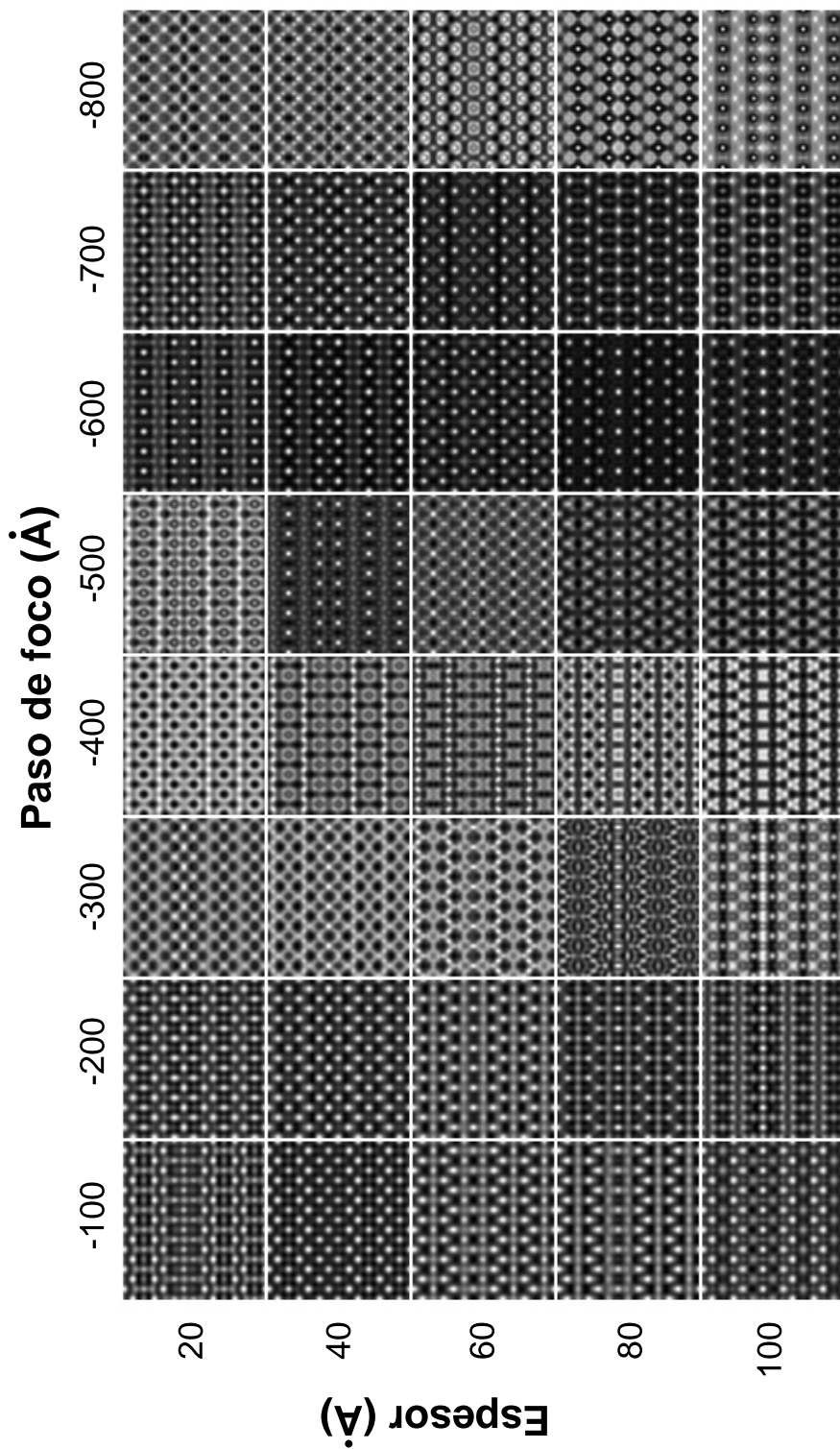
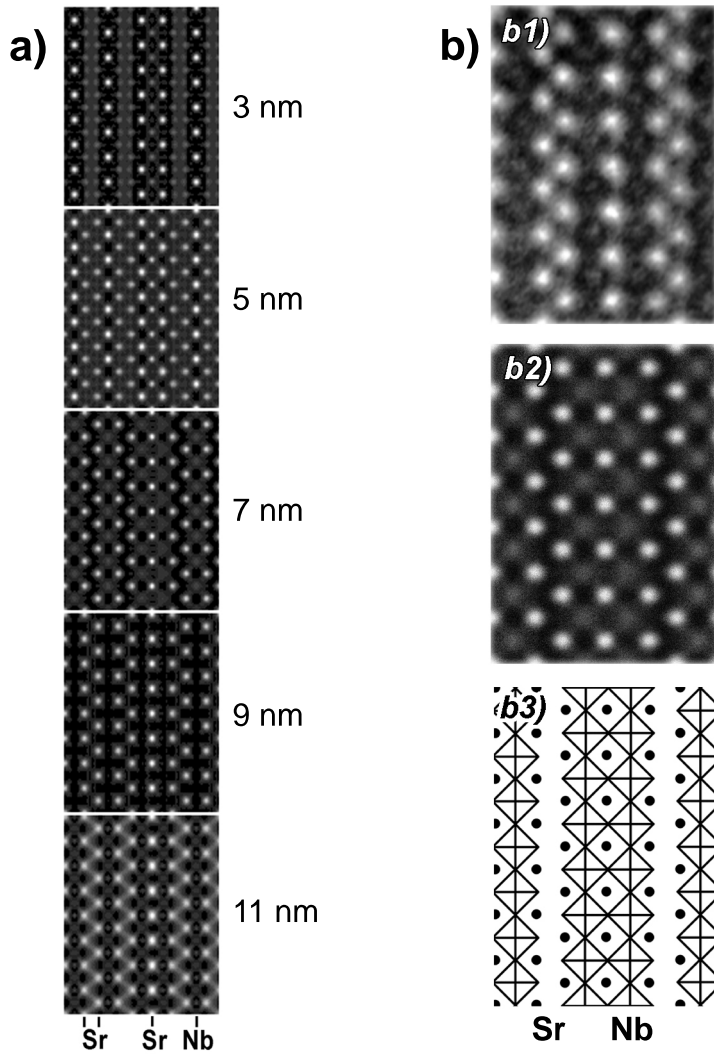
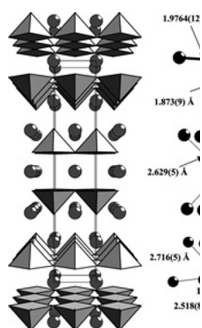


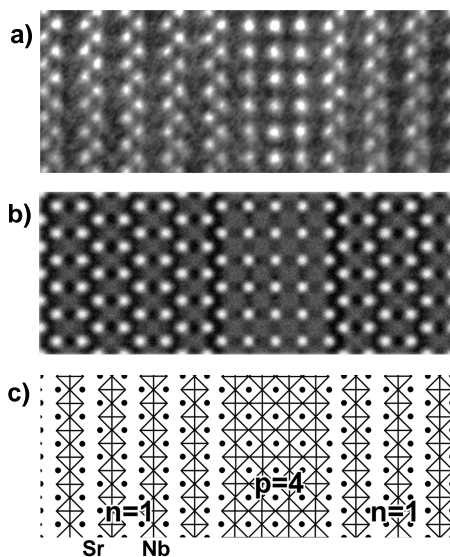
Figura 4.22. Series focales para la simulación del intercrecimiento de la fase  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$ .



**Figura 4.23.** a) Series focales para la simulación del intercrecimiento de la fase  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$  con un valor de foco de  $-57$  nm. b) Interpretación de la imagen observada: *b1*) Región de estudio de la imagen experimental; *b2*) Imagen simulada para un espesor de 7 nm y un valor de foco de  $-57$  nm; *b3*) Representación esquemática.

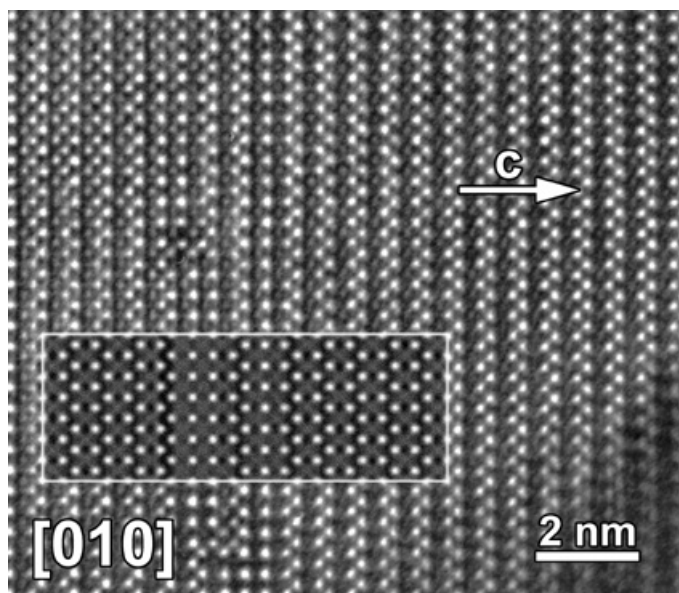


**Figura 4.24.** Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de una muestra de la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$  en la que se observa el intercrecimiento de la fase  $n=4$ . *Inset*: imagen calculada para un valor de foco de  $-57$  nm y un espesor de  $8$  nm.



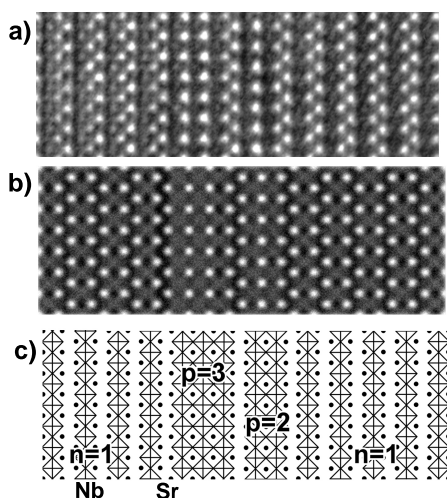
**Figura 4.25.** Interpretación de la imagen observada a) Región de estudio de la imagen experimental; b) Imagen simulada para un espesor de  $8$  nm y un valor de foco de  $-57$  nm; c) Representación esquemática en la que se observa la fase  $n=4$ . La notación  $p$  se utiliza para enfatizar que son dominios locales de miembros de orden superior, y por lo tanto se pueden considerar como regiones de  $p$  bloques perovskita.

correspondiente e interpretación se muestra en la figura 4.27. Como en el caso anterior no se presentan las series focales utilizadas para el cálculo de la imagen de microscopía electrónica de alta resolución, ya que al tratarse de un defecto local, no es posible apreciar ninguna variación de espesor en la imagen experimental que contiene este tipo de defecto.



**Figura 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  $n=3$ . *Inset*: imagen calculada para un valor de foco de  $-57$  nm y un espesor de  $7$  nm.

Se ha observado frecuentemente que estos intercrecimientos tienen lugar a través de fronteras en escalón, indicadas mediante flechas en la figura 4.28. La imagen calculada para un espesor de  $8$  nm y un valor de foco de  $-57$  nm se presenta en la figura 4.29b donde se puede apreciar el buen acuerdo con la imagen experimental 4.29a. Al igual que en todas las imágenes observadas anteriormente, los puntos más brillantes corresponden a columnas de átomos de estroncio y los menos intensos a columnas de átomos de niobio. En general nos referimos a átomos de estroncio o niobio, pero sería más exacto utilizar el término “columnas de átomos”, ya que la microscopía electrónica de alta resolución no permite la observación de un sólo átomo sino de una columna de átomos perfectamente alineados. En la representación esquemática

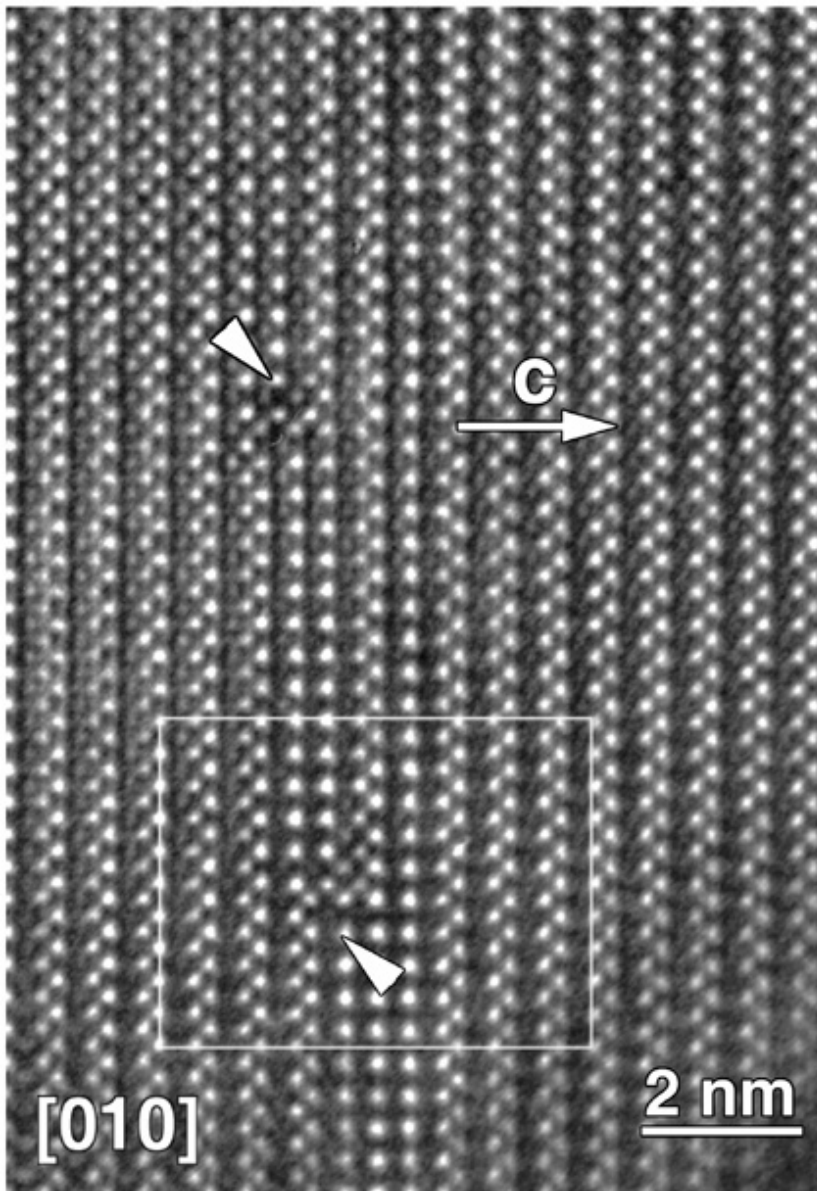


**Figura 4.27.** Interpretación de la imagen experimental de la figura 4.26 **a)** Región de estudio de la imagen observada; **b)** Imagen simulada para un espesor de 8 nm y un valor de foco de -57 nm; **c)** Representación esquemática en la que se observa la presencia de las fases  $n=2$  y  $n=3$ .

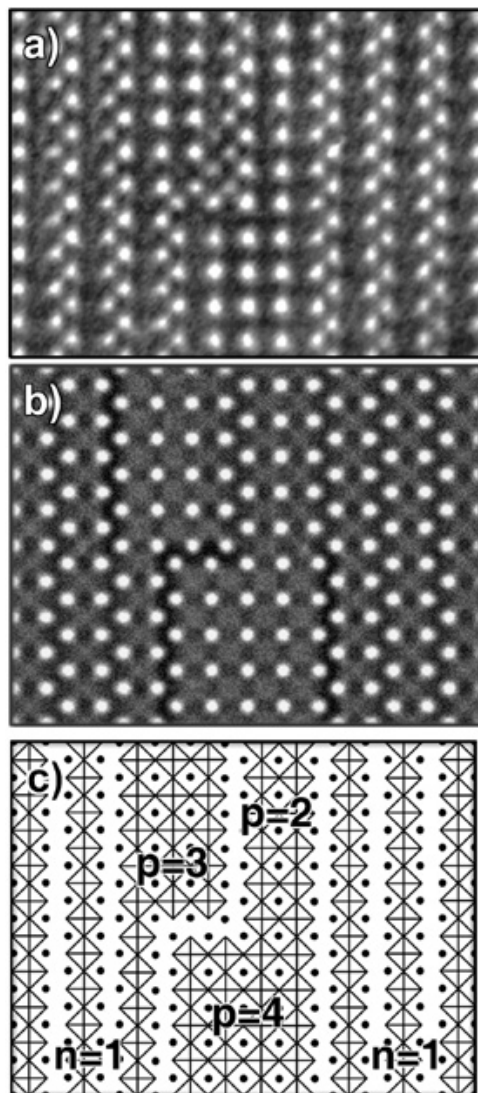
de esta imagen (Fig 4.29c) se observa el intercrecimiento de los miembros  $n=2$ ,  $n=3$  y  $n=4$  de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$ , indicados como  $p=2$ ,  $p=3$  y  $p=4$  respectivamente. Tal como se ha indicado anteriormente, la simulación de imágenes de HREM de las fases con  $n>1$  se ha realizado a partir de modelos estructurales análogos al de la fase  $n=1$ .

El término  $n=\infty$  corresponde a la fase perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ , que ha sido observada muy frecuentemente en estas muestras. En la figura 4.30 se presenta una imagen de HREM que presenta dominios de esta fase, así como la imagen calculada que mejor se ajusta a la observada experimentalmente (espesor= 5nm, valor de foco= -57 nm). En este caso, contrariamente a lo que se ha observado con anterioridad, ambos átomos metálicos (Sr, Nb) corresponden a los puntos más intensos en la simulación. En la figura 4.31a se muestra el análisis de imagen realizado. En la figura 4.31b se presentan las series focales de esta fase para espesor de muestra variable y un valor de foco constante de -57 nm. Esta figura permite comprobar el buen ajuste de la simulación, ya que la imagen calculada para un espesor de 3 nm se correlaciona bien con la observada en los bordes de la muestra (de menor espesor). Por otra parte, se observa que para un espesor de 7 nm la intensidad de los átomos

de niobio disminuye y en la imagen sólo se distinguirían los átomos de estroncio.



**Figura 4.28.** Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase  $n=1$  en la que se observan fronteras en escalón, indicadas mediante flechas. La zona seleccionada para el estudio está delimitada por un rectángulo (Fig 4.29).



**Figura 4.29.** Interpretación de la imagen experimental de microscopía electrónica de alta resolución mostrada en la Fig 4.28. **a)** Ampliación de la zona donde se observa la interfase en escalón, **b)** Imagen calculada para un valor de foco de  $-57$  nm y un espesor de  $7$  nm, **c)** Representación esquemática.