

La presencia de dominios de SrNbO_2N en esta muestra se puede entender considerando el camino de la reacción de formación de estas fases a alta temperatura. En un estudio por difracción de rayos X de polvo a distintas temperaturas (véase capítulo 5) se observó que la formación de estos oxinitruros de Ruddlesden-Popper

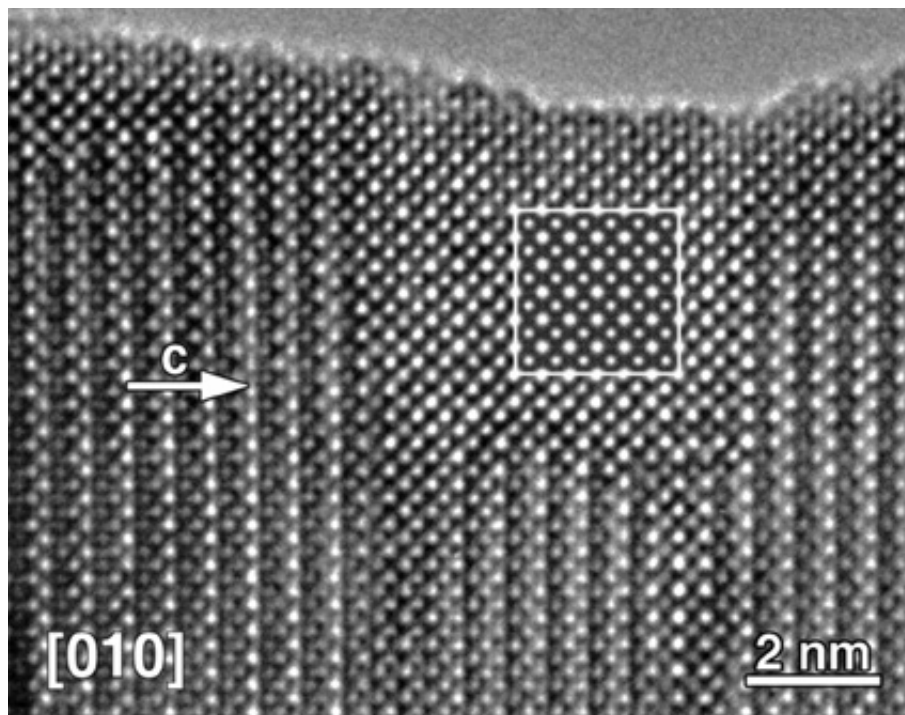


Figura 4.30. Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase $n=1$ en la que se observa la presencia de dominios de fase perovskita, SrNbO_2N . Se presenta insertada la imagen calculada de mejor acuerdo con la imagen observada (valor de foco = -57 nm, espesor = 5 nm).

tiene lugar a través de la fase perovskita, que se obtiene en las primeras etapas de síntesis, a temperaturas inferiores a las de formación de los miembros $n=1$ o $n=2$. Por otra parte, la disminución en la relación Sr/Nb observada en estas muestras respecto a la nominal 2/1 se acomodaría mediante la formación de este tipo de defectos. Ya se ha indicado como posible causa de esta desviación la eventual evaporación de estroncio durante la síntesis.

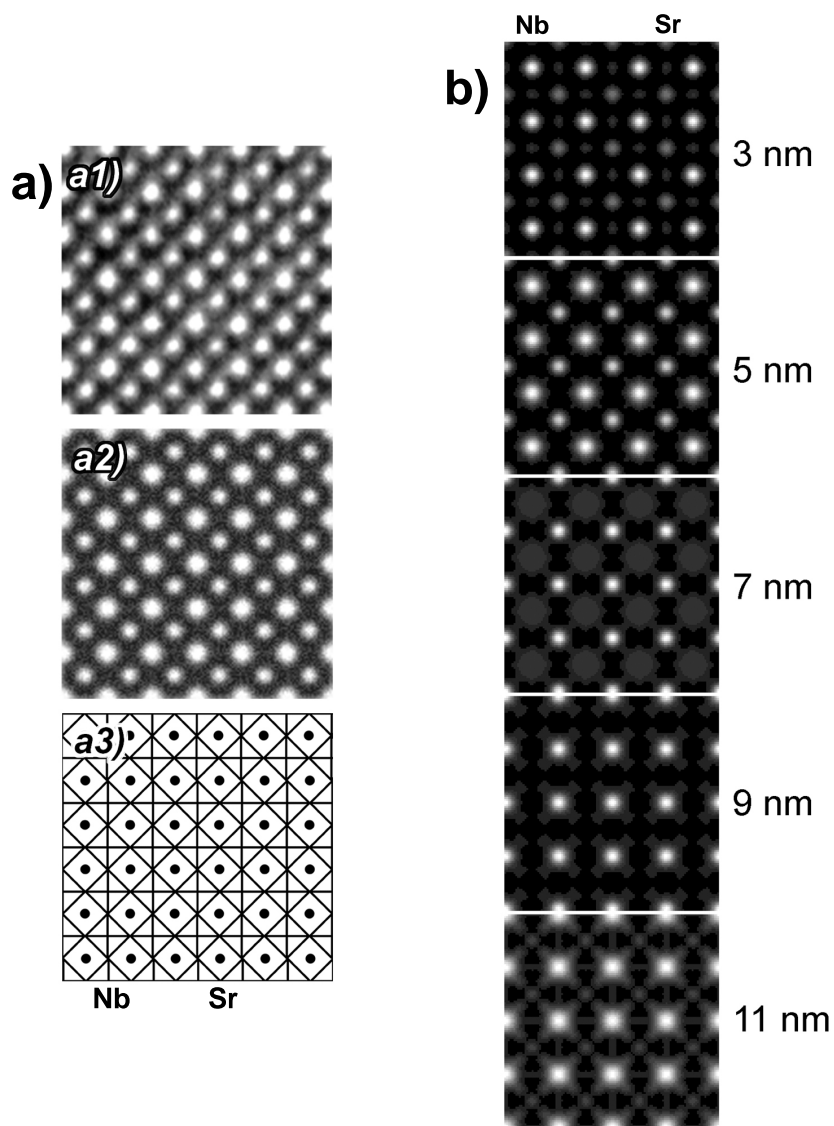


Figura 4.31. a) Interpretación de la imagen observada en la figura 4.30: **a1)** Región de estudio de la imagen experimental; **a2)** Imagen simulada para un espesor de 5 nm y un valor de foco de -57 nm; **a3)** Representación esquemática. b) Series focales para la simulación del dominio de fase perovskita (SrNbO_2N) con un valor de foco de -57 nm.

4.7. Modificación del estado de oxidación del niobio en la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$

La síntesis en atmósfera de amoníaco de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ conduce, en las condiciones experimentales utilizadas, a muestras que no presentan deficiencia aniónica y con un contenido en nitrógeno ligeramente inferior a la unidad. Como se ha indicado anteriormente, el estado formal de oxidación del niobio es intermedio entre 4 y 5, con valores alrededor de +4.6. Con objeto de modificar la valencia del niobio y determinar la influencia de ésta sobre las propiedades magnéticas y eléctricas se abordaron dos vías químicas, utilizadas habitualmente en este tipo de sistemas:

- el tratamiento en atmósfera reductora, con objeto de inducir vacantes aniónicas y de reducir el estado formal de oxidación del niobio.
- el dopaje por sustitución catiónica en el metal de tipo *A*, mediante la preparación de una muestra de composición $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$. Si la relación N/O se mantiene constante, esta sustitución también conduce a la reducción de la valencia del niobio.

4.7.1. Tratamiento de las muestras en atmósferas reductoras

Síntesis y resultados analíticos

Sobre las muestras obtenidas en atmósfera de amoníaco se llevaron a cabo tratamientos en atmósfera de argón/hidrógeno (95:5, V:V) y en atmósfera de argón. Las síntesis se realizaron en la termobalanza, con objeto de controlar *in situ* la estequiometría aniónica, sobre muestras de 70 mg. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, análisis químico, análisis térmico, difracción de electrones, microscopía electrónica de alta resolución y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

En la figura 4.32 se presenta el termograma de un experimento realizado en atmósfera de Ar/H₂ en régimen no isoterma, en el que se utilizó una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto y se alcanzó una temperatura máxima de 600 °C. Alrededor de 447 °C se observa una pérdida de masa próxima a 0.45 % y un aumento

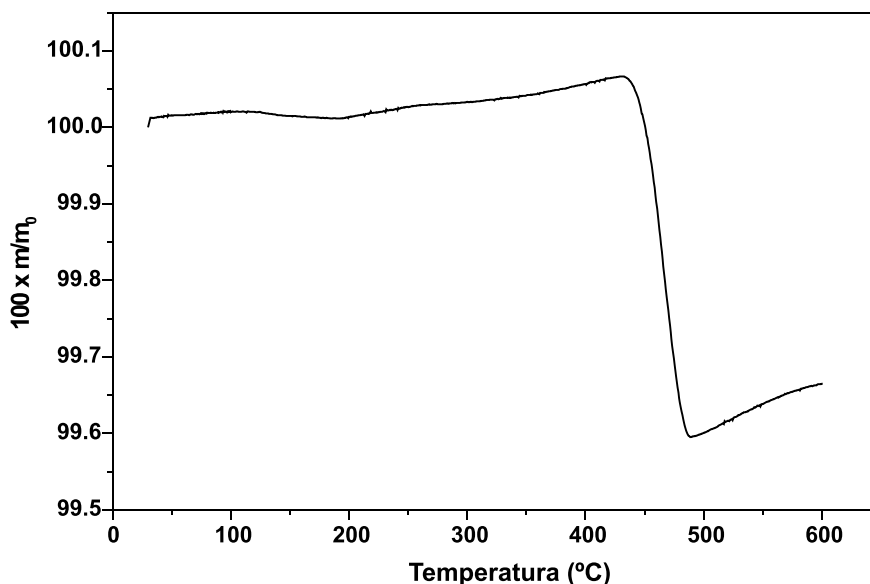


Figura 4.32. Termograma de reducción de la muestra n= 1 en atmósfera de Ar/H₂, en el que se utilizó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta la temperatura máxima de 600 °C.

posterior de ésta de aproximadamente el 0.1 %. Asimismo se realizó un experimento en atmósfera de argón en las mismas condiciones, en el que se observó una pérdida de peso a la misma temperatura, aunque inferior (0.15 %). En los experimentos realizados en atmósfera de oxígeno se observa la oxidación del compuesto a temperaturas inferiores (391 °C) por lo que no es posible determinar si se produce una etapa de pérdida de peso similar a las observadas en atmósferas de Ar/H₂ y Ar, debido a que, en caso de existir, ésta se solaparía con la etapa de oxidación. En la figura 4.33 se presenta el termograma en atmósfera de Ar/H₂ realizado en condiciones isotermas, a la temperatura del *onset* observado en el experimento no isoterma (447 °C). Se observa una pérdida de peso que se inicia a 430 °C y alcanza el valor máximo de 0.55 % a la temperatura de la isoterma. En la figura 4.34 se presenta el diagrama de difracción de rayos X del residuo de este experimento, obtenido en un capilar sellado de 0.1 mm de diámetro. El diagrama obtenido es muy similar al correspondiente a la fase tal y como se obtiene en atmósfera de amoníaco (véase la figura 4.11). Con objeto de comprobar la reproducibilidad de este comportamiento

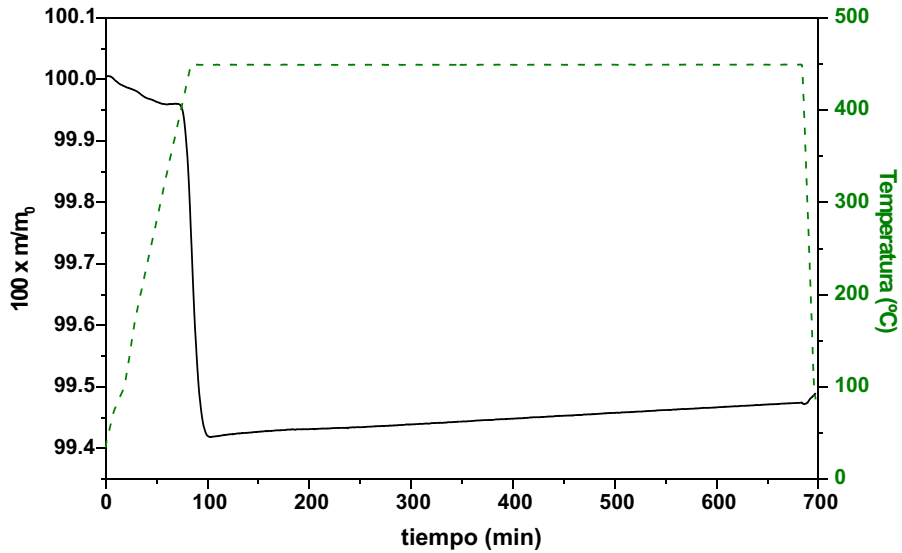


Figura 4.33. Termogrrama de reducción de la muestra $n=1$ en atmósfera de Ar/H_2 en régimen isotermo, en el que se utilizó una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura de $447\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvo durante 600 min.

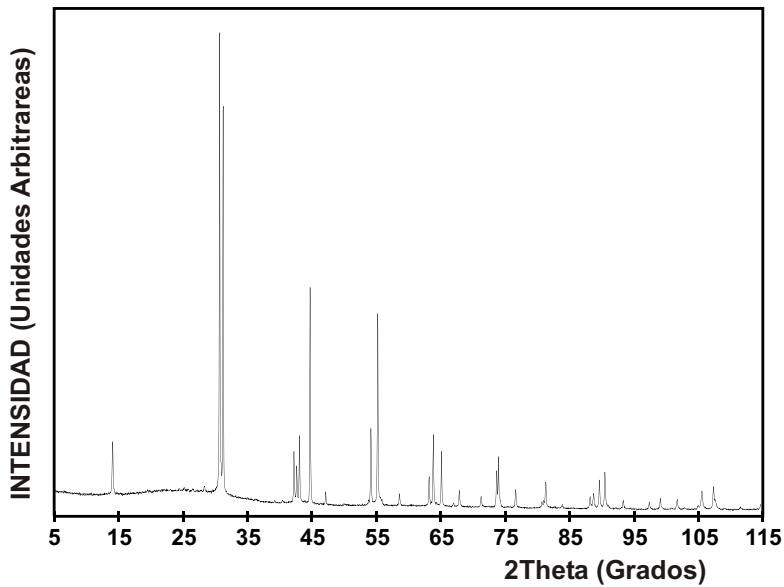


Figura 4.34. Difractograma de rayos X de polvo de la fase $n=1$ después de ser tratada en atmósfera de Ar/H_2 (95:5, V:V) en condiciones isotermas a la temperatura de $447\text{ }^\circ\text{C}$.

se realizaron un conjunto de experimentos en atmósfera de Ar/H₂ sobre distintas muestras de partida, en condiciones no isoterma y isoterma y utilizando diferentes condiciones de temperatura máxima (entre 447 y 650 °C) y de velocidad de calentamiento. Las condiciones utilizadas en dichos experimentos se detallan en la tabla 4.5. En los diferentes experimentos se obtuvo el mismo comportamiento y pérdida de peso aproximada, en torno al 0.5% en todos los casos. Los residuos obtenidos en experimentos seleccionados se caracterizaron mediante difracción de rayos X y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Análogamente a lo observado en la figura 4.34, los diagramas de difracción de rayos X de estos residuos indican -teniendo en cuenta las limitaciones de esta técnica- que no existen cambios significativos en la estructura cristalina de la fase Sr₂NbO_{3.28}N_{0.72} tras el tratamiento, independientemente de las condiciones utilizadas.

Tabla 4.5. Condiciones utilizadas en el estudio de la fase Sr₂NbO_{3+x}N_{1-x} mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de Ar/H₂.

veloc. calentamiento	T máx. - tiempo	veloc. enfriamiento
<i>Régimen no isoterma</i>		
2 °C/min	600 °C	30 °C/min
5 °C/min	600 °C	30 °C/min
5 °C/min	650 °C	30 °C/min
<i>Régimen isoterma</i>		
5 °C/min	447 °C - 600 min	30 °C/min
5 °C/min	500 °C - 600 min	30 °C/min
5 °C/min	550 °C - 600 min	30 °C/min
5 °C/min	600 °C - 600 min	30 °C/min

Los resultados analíticos permiten concluir que en los productos tratados en atmósferas de Ar/H₂ el estado formal de oxidación del niobio es inferior al de las muestras no tratadas, y que el proceso que tiene lugar es la eliminación de átomos de oxígeno mediante formación de moléculas de agua. Los análisis por XEDS efectuados sobre estas muestras indicaron una relación promedio Sr/Nb idéntica a la observada para la muestra antes de tratarse (1.9), así como un contenido en nitrógeno que puede considerarse también constante dentro del error experimental (por

ejemplo, 3.99(6) % en una muestra reducida, frente a 4.08(7) % en la misma muestra antes del tratamiento). Si consideramos que la pérdida de peso es debida a la eliminación reductora de átomos de oxígeno, la estequiometría final de la muestra sería $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.16}\text{N}_{0.72}$, que corresponde a un estado formal de oxidación promedio del niobio de +4.5. Este resultado es consistente con los experimentos de oxidación realizados en la termobalanza sobre las muestras reducidas. En la figura 4.35 se presenta un termograma de oxidación realizado en condiciones isotermas sobre una de estas muestras. Como en el caso de la muestra sin tratar (figura 4.7), se observa un máximo que es atribuido en sistemas similares a la formación del aducto con nitrógeno molecular [106, 199] seguido de una pérdida de peso. El porcentaje de aumento de peso en el *plateau* es 4.64 %, superior al observado para la fase sin tratar y correspondería a una estequiometría $\text{Sr}_2\text{NbO}_{2.93}\text{N}_{0.72}$, en la que el niobio presenta una valencia formal inferior a la de la muestra sin tratar.

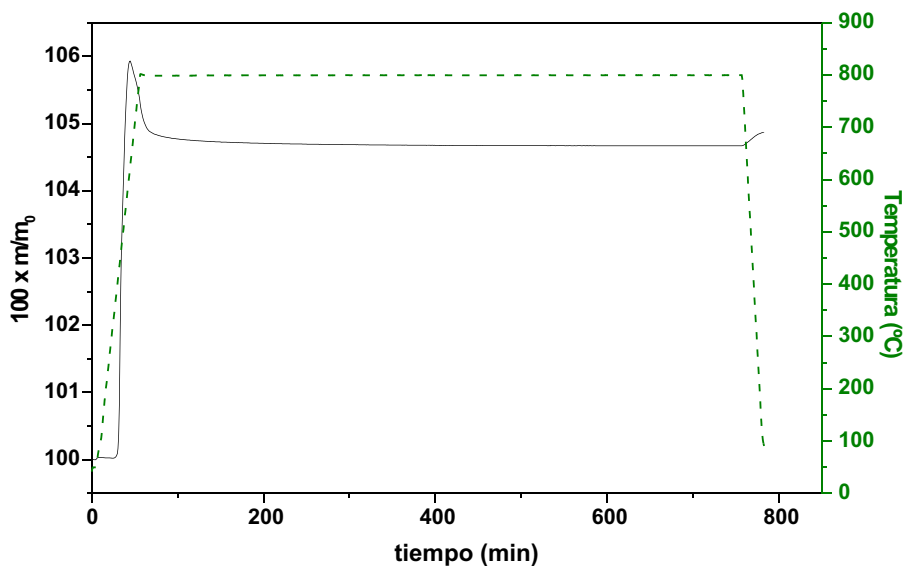


Figura 4.35. Termograma isotermo en oxígeno de la fase $n=1$, después del tratamiento de la figura 4.33, en el que se utilizó una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura máxima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvo durante 700 min.

La eliminación de átomos de oxígeno podría producirse mediante la formación de vacantes estructurales aniónicas (Fig. 4.36a) o por condensación de octaedros a

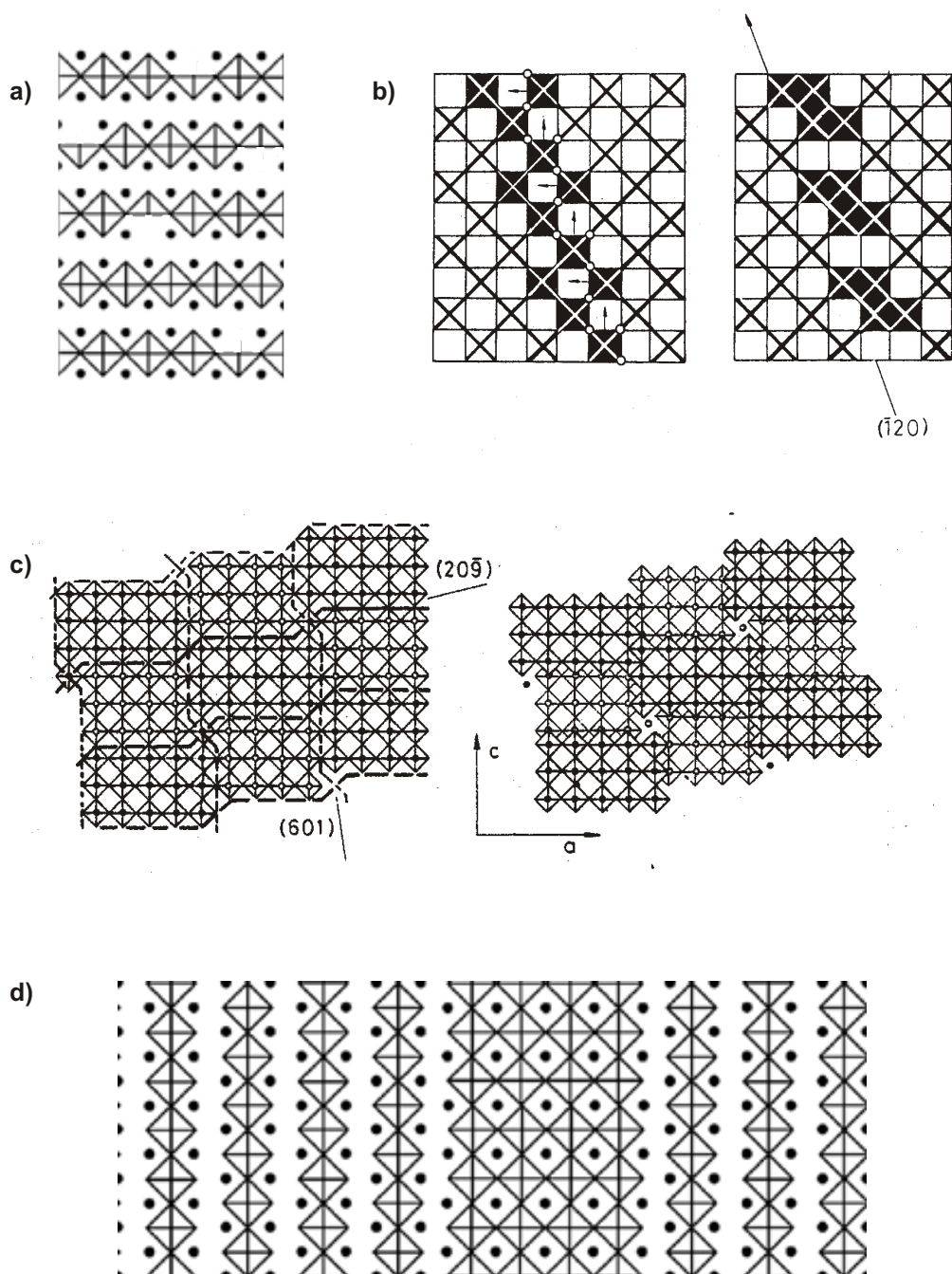


Figura 4.36. Posibles mecanismos de eliminación de átomos de oxígeno en estructuras de tipo perovskita mediante **a)** formación de vacantes aniónicas; **b)** y **c)** condensación de octaedros a través de procesos de cizalladura; **d)** eliminación de capas de átomos de estroncio y oxígeno.

través de mecanismos de cizalladura (Figs. 4.36b y 4.36c) tal y como se generan las conocidas familias de fases de Magneli [205] o de estructuras de bloque [206]. En este caso en las fases reducidas se producirían defectos estructurales, locales o extensos, en los que los octaedros alrededor de los átomos de niobio compartirían aristas. También podrían eliminarse capas de átomos de oxígeno (asociadas a átomos de estroncio) para dar lugar a dominios de tipo perovskita (4.36d).

Tal y como se indicó en la capítulo 1.1, se han descrito en la bibliografía diferentes mecanismos de condensación de octaedros en perovskitas laminares que en algunos casos pueden dar lugar a reducciones en el estado de oxidación del metal de transición [207]. Algunos de estos mecanismos se han propuesto a partir de experimentos de análisis térmico en el que se observan pérdidas de peso a temperaturas muy próximas a las observadas en este caso. Por ejemplo, el proceso de desprotonación de la perovskita laminar $\text{H}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ para dar lugar a la fase metaestable $\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$ tiene lugar en atmósfera de argón a $470\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 4.37 [43]). Un proceso no reductor de este tipo también sería consistente con el comportamiento térmico observado,

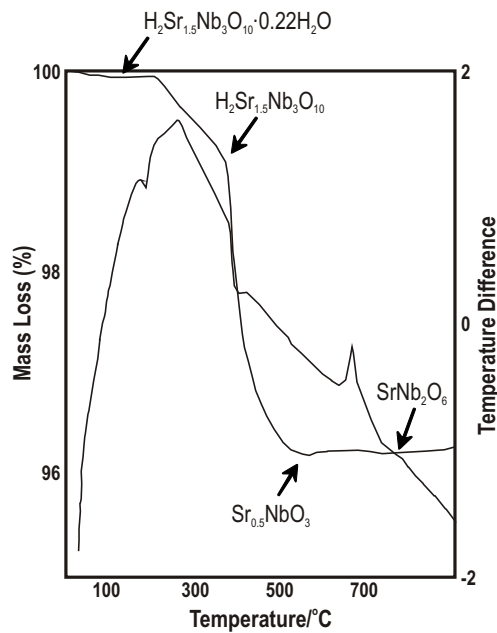


Figura 4.37. Análisis termogravimétrico y térmico-diferencial del $\text{H}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot 0.22\text{ H}_2\text{O}$ [43].

si admitiéramos la presencia de pequeñas concentraciones de átomos de hidrógeno ocupando la posición A en la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$. Los análisis elementales de las muestras preparadas en atmósfera de amoníaco proporcionan porcentajes de hidrógeno que no son significativos dentro del error experimental, típicamente 0.01(1)%. Sin embargo, a una composición hipotética $\text{H}_{0,2}\text{Sr}_2\text{NbO}_{3,26}\text{N}_{0,72}$ le correspondería un contenido de hidrógeno de 0.06% en peso, y si consideráramos el proceso de deshidratación de esta muestra para dar lugar al compuesto $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3,16}\text{N}_{0,72}$, la pérdida de peso sería de 0.54%, que es del orden de la observada experimentalmente.

Difracción de electrones y afinamiento de la estructura a partir de datos de difracción de rayos X

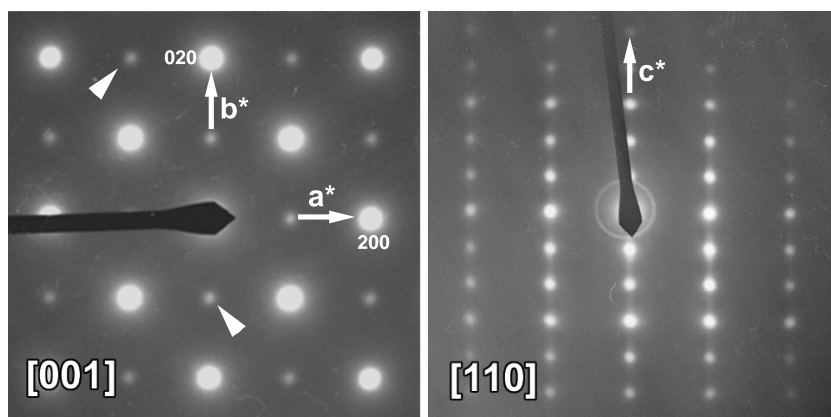


Figura 4.38. Microfotografías de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[001]$ y $[110]$ para la muestra $n=1$ reducida.

En la figura 4.38 se presentan las microfotografías de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[001]$ y $[110]$ de una muestra reducida. En el plano (001) se observan reflexiones adicionales que rompen la simetría I (indicadas mediante flechas). Sin embargo, estas reflexiones no se observan en los diferentes planos obtenidos en la reconstrucción de la red recíproca alrededor del eje c^* , y pueden originarse por difusión de las reflexiones de planos superiores en la dirección perpendicular al plano ab . Por otra parte, en algunos cristales de muestras no reducidas se han observado las mismas reflexiones adicionales, por lo que no puede concluirse que éste sea un

fenómeno asociado a la reducción de la muestra. El estudio por microscopía electrónica de alta resolución permitió observar el mismo tipo de defectos extensos en los dos tipos de muestras -las obtenidas tras la síntesis en amoníaco gaseoso y las tratadas en atmósferas reductoras- que son esencialmente intercrecimientos de dominios de tipo perovskita o de términos con $n > 1$. En los estudios realizados hasta el momento en las muestras reducidas no se observan defectos extensos de dominios que presenten condensación de octaedros a través de un mecanismo de tipo cizalladura (compartiendo aristas) si bien no se descarta la presencia de éstos como defectos locales. La difusión observada en direcciones paralelas a c^* se asocia, como en el caso de las muestras sin tratar, a intercrecimientos de dominios de tipo perovskita o de términos con $n > 1$, como los presentados en las figuras 4.21, 4.24, 4.26, 4.28 y 4.30.

En la figura 4.39 se presenta el resultado del ajuste de un diagrama de difracción de rayos X mediante el método de Rietveld de una muestra reducida, utilizando como modelo estructural inicial el obtenido para el compuesto $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ por difracción de neutrones. La adquisición de datos se realizó en un capilar sellado de 0.1 mm de diámetro, utilizando radiación monocromática $\lambda(\text{Cu}_{k\alpha 1}) = 1.540598 \text{ \AA}$ en un difractómetro equipado con un detector de posición INEL, tal y como se describe en el apartado 2.2. En este afinamiento no se modificaron las ocupaciones de los aniones debido a que la sensibilidad del método no permite distinguir entre los átomos de nitrógeno y oxígeno. Los datos correspondientes a este ajuste se presentan en la tabla 4.6. De la comparación de estos datos con los obtenidos para la muestra sin tratar (tablas 4.2 y 4.3) no pueden extraerse correlaciones importantes entre los parámetros estructurales y los correspondientes estados de oxidación promedio del niobio. No obstante, se observan pequeñas variaciones en el parámetro c y en las distancias de enlace alrededor del átomo O(2). La distancia Nb-O(2) aumenta en la muestra reducida con respecto a la observada en la misma muestra sin tratar, lo que podría atribuirse al aumento de la proporción de Nb(IV), de mayor radio iónico que el Nb(V).⁴

⁴ $r(\text{Nb(V)})_{CN=6} = 0.78 \text{ \AA}$, $r(\text{Nb(IV)})_{CN=6} = 0.82 \text{ \AA}$ [20].

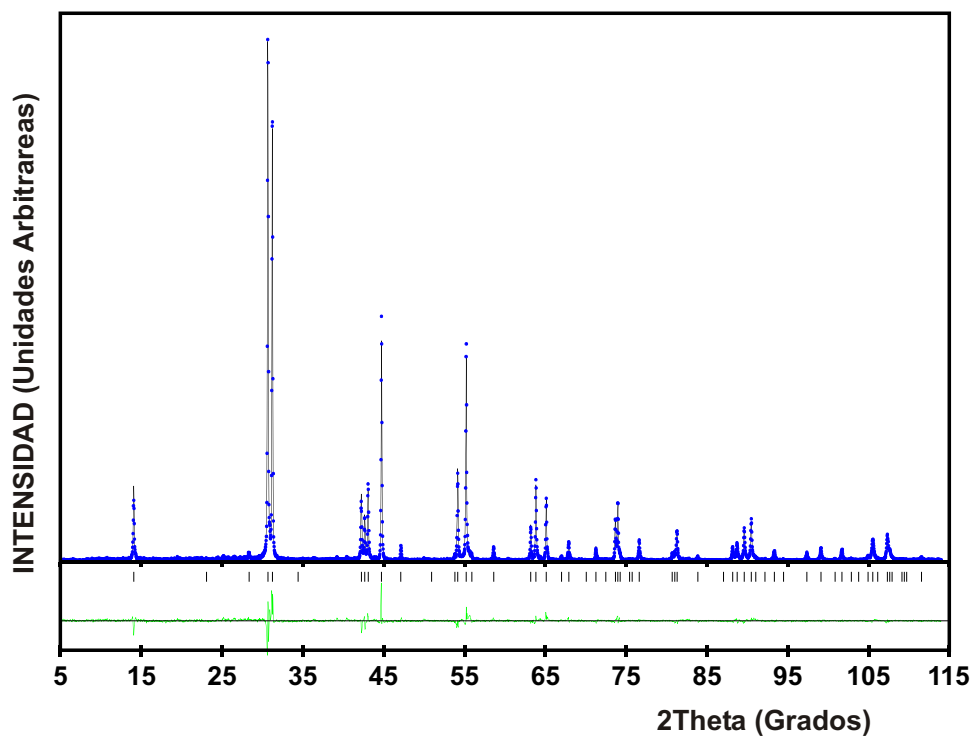


Figura 4.39. Diagramas de difracción de rayos X observado y calculado para la fase n= 1 después del tratamiento en atmósfera de Ar/H₂ a 447 °C.

Tabla 4.6. Parámetros cristalográficos y datos del afinamiento de la fase n= 1, tratada en Ar/H₂, obtenidos por difracción de rayos X.

<i>Datos cristalográficos</i>						
Grupo espacial		I4/mmm (N° 139)				
a (Å)		4.0494(1)				
c (Å)		12.5928(2)				
Z		2				
<i>Coordenadas atómicas</i>						
átomo	pos. Wyckoff	x/a	y/b	z/c	oc.	B(Å ²)
Sr	4e	0	0	0.35371(11)	1	0.529
Nb	2a	0	0	0	1	0.646
N(1)	4c	0	0.5	0	0.36	1.317
O(1)	4c	0	0.5	0	0.64	1.317
O(2)	4e	0	0	0.1633(8)	1	1.492
<i>Distancias de enlace (Å)</i>						
d(Nb-N,O(1))(×4)(Å)		2.025				
d(Nb-O(2))(×2)(Å)		2.057(11)				
d(Sr-O,N(1))(×4)(Å)		2.737(1)				
d(Sr-O(2))(×1)(Å)		2.397(11)				
d(Sr-O(2))(×4)(Å)		2.871(1)				
<i>Datos del afinamiento</i>						
λ (Å)		1.540598				
rango 2θ, tiempo adq.		5° ≤ 2θ ≤ 115°, 15 h				
N _p , N _{refl} , N _{irefl} ^(a)		3947, 67, 60				
P _p , P _i , P _g ^(b)		12, 3, 7				
R _{Bragg} , R _F , χ ²		6.02, 4.73, 12.0				
R _p , R _{wp} , R _{exp} ^(c)		17.9, 22.4, 6.45				
f _p ^(d)		2.5				
<p>(a) N_p, N_{refl}, N_{irefl} se refieren al número de puntos experimentales, número total de reflexiones y número de reflexiones independientes respectivamente.</p> <p>(b) P_p, P_i, P_g 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 mediante la expresión Berar-Bardinozzi.</p> <p>(c) Los factores-R convencionales (R_p, R_{wp}, R_{exp}) 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 f_p para obtener valores con mayor significado físico (véase ref. [200] para definiciones).</p>						

4.7.2. Ensayos de dopaje con lantano

La preparación de la fase n= 1 dopada con lantano se llevó cabo a partir de las cantidades necesarias de óxido de lantano, carbonato de estroncio, y óxido de niobio (V) en relación estequiométrica 0.2:3.6:1 ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{SrCO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$) para obtener un gramo de $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{NbO}_3\text{N}$. Se eligió esta estequiometría por analogía con la del cuprato superconductor $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ [208], pero correspondiente a un dopaje de tipo *n* en lugar de tipo *p*. Es bien conocido que en el óxido de La_2CuO_4 el dopaje que proporciona una temperatura crítica máxima corresponde aproximadamente a 0.2 huecos por fórmula unidad.

Debido a la gran afinidad del óxido de lantano por el CO_2 del aire ambiente, este reactivo se descarbonató previamente con un tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas en atmósfera dinámica de aire sintético.

Los reactivos se homogeneizaron manualmente en un mortero de ágata y la mezcla se prensó en un pastillero de 12 mm de diámetro aplicando 4.5 T de forma uniaxial. La pastilla resultante se introdujo en una navecilla de alúmina sinterizada y se trató en atmósfera de amoníaco bajo un flujo de $180\text{ cm}^3/\text{min}$. El tratamiento térmico que dio mejores resultados consiste en una rampa de calentamiento de $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ hasta la temperatura máxima de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvo durante media hora, dejando enfriar posteriormente el horno lentamente. En esta síntesis se utilizó un tubo de trabajo de alúmina sinterizada en lugar del de sílice amorfa utilizado en las reacciones a más baja temperatura.

En el difractograma de rayos X de polvo obtenido con este tratamiento (Fig. 4.40) se observan los picos característicos de la fase n= 1 (indicados con una flecha ↓), así como otros picos correspondientes a impurezas de nitruro de niobio y óxido de estroncio. La muestra resultante es de un color muy oscuro, marrón-negro, que es debida a la presencia del nitruro de niobio.

Se han modificado las condiciones de reacción para intentar minimizar la concentración de impurezas, pero hasta el momento los mejores resultados se han obtenido para tiempos cortos de reacción a una temperatura superior a la de formación de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$. Los tratamientos con tiempos de reacción mas largos a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ dan lugar a la formación de las perovskitas LaNbON_2 y SrNbO_2N , así como del óxido mixto $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Por otra parte, el tratamiento térmico a la temperatura de

formación de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ (1025 °C) proporciona una mezcla de éste y La_2O_3 que indica la baja reactividad de este óxido en atmósfera de amoníaco.

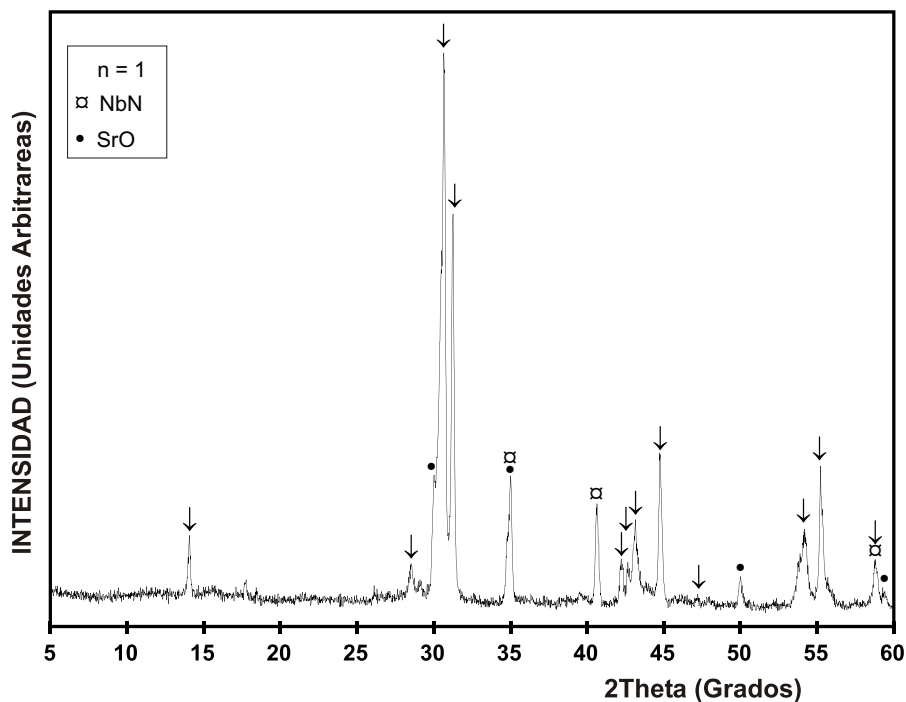


Figura 4.40. Difractograma de rayos X de polvo de la muestra $n=1$ dopada con lantano.

Mediante XEDS se analizaron algunos cristales del producto de reacción en el que se observa la presencia simultánea de Sr, Nb y La. En la figura 4.41 se muestra el resultado de uno de estos análisis y en la figura 4.42 se presenta la microfotografía de difracción de electrones correspondiente a este mismo cristal. La relación de intensidades $I_{\text{Sr}}/I_{\text{Nb}}$ observada por XEDS es consistente con la esperada para la fase $n=1$ de la familia estructural Ruddlesden-Popper. Asimismo la microfotografía mostrada se corresponde al plano [001] de esta fase. Estos dos resultados junto con el análisis mostrado por difracción de rayos X indican que el lantano puede sustituir al estroncio en la fase $n=1$.

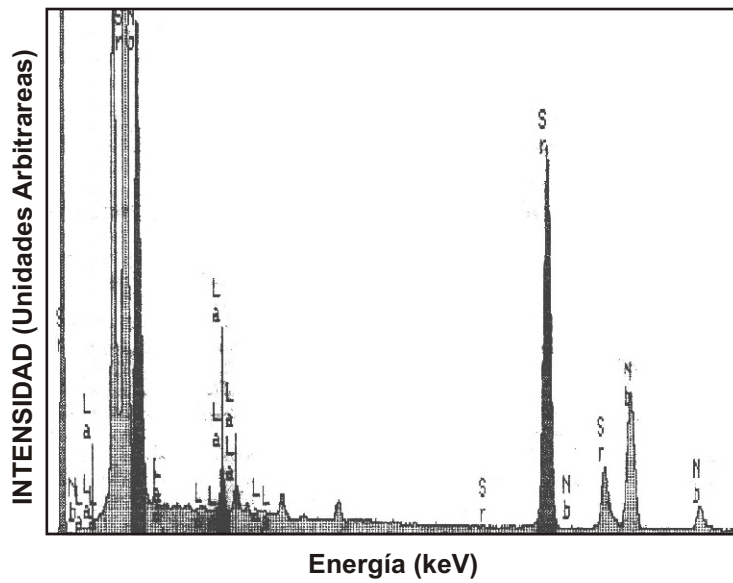


Figura 4.41. Análisis de XEDS de un cristal de la muestra $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{NbO}_3\text{N}$.

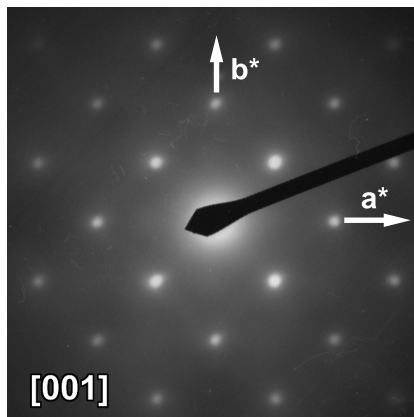


Figura 4.42. Difracción de electrones correspondiente al cristal analizado por XEDS en la figura 4.41.

4.8. Medidas de susceptibilidad magnética y resistividad

Los datos de susceptibilidad magnética de las diferentes muestras de la fase $n=1$ se adquirieron entre temperatura ambiente y 4 K, aplicando campos magnéticos entre 50 y 10000 G. En las muestras tal y como se obtienen en atmósfera de amoníaco así como en las tratadas posteriormente en atmósferas reductoras no se observó ninguna transición superconductor. En el caso de la muestra dopada con lantano se observó una transición superconductor a 15 K que se asoció al NbN, detectado como impureza mediante difracción de rayos X.

Las medidas de resistividad eléctrica se realizaron a temperatura ambiente sobre muestras sinterizadas a 1000 °C en atmósfera de NH_3 y proporcionaron valores muy elevados de ésta. La sinterización de las fases nitruradas es, en algunos casos, uno de los problemas más importantes que presentan estos materiales para su aplicación en forma de cerámicas. Debido a que los calores de formación son bajos, los compuestos nitrurados pueden presentar elevada inestabilidad térmica y no es posible sinterizar los granos. En este sentido, la elevada resistividad observada podría ser extrínseca a la muestra debido a una conectividad deficiente entre éstos. Como continuación del trabajo presentado en esta memoria se prevé llevar a cabo ensayos de sinterización a alta presión con objeto de confirmar estos resultados preliminares.