

Sr:Nb 3:2.

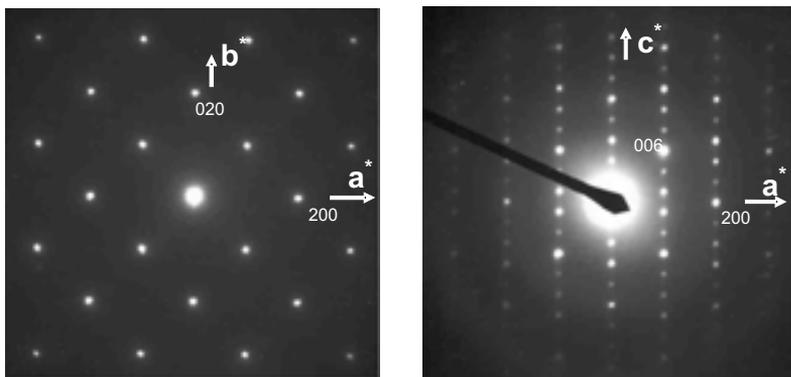


Figura 5.5. Microfotografías de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona [001] y [010] para la fase n= 2.

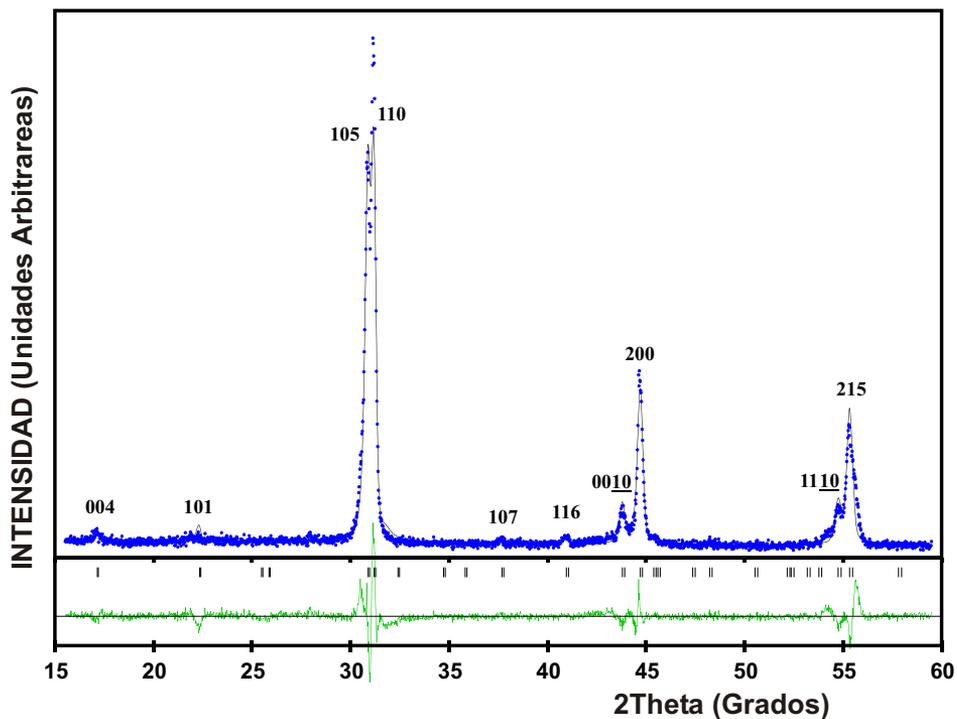


Figura 5.6. Afinamiento del perfil del diagrama de difracción de rayos X en polvo para la obtención de los parámetros de celda de la fase n= 2 mediante el programa Fullprof [189].

Los parámetros de celda obtenidos por difracción de electrones se afinaron con la ayuda del programa Fullprof a partir del difractograma de rayos X de polvo sin introducir el modelo estructural, obteniéndose los valores  $a= 4.0511(7)$  Å y  $c= 20.651(9)$  Å. La adquisición de datos se realizó en un difractómetro Rigaku Rotaflex con radiación Cu  $K_{\alpha}$  con un tiempo de exposición de 20 minutos e intervalos de  $0.02^{\circ}$  ( $2\theta$ ). La figura 5.6 muestra los diagramas de difracción de rayos X observado y calculado, así como la indexación de los picos, y la figura 5.7 presenta el modelo estructural propuesto, análogo al de la fase  $Sr_3Ti_2O_7$  [209]. La calidad de estos

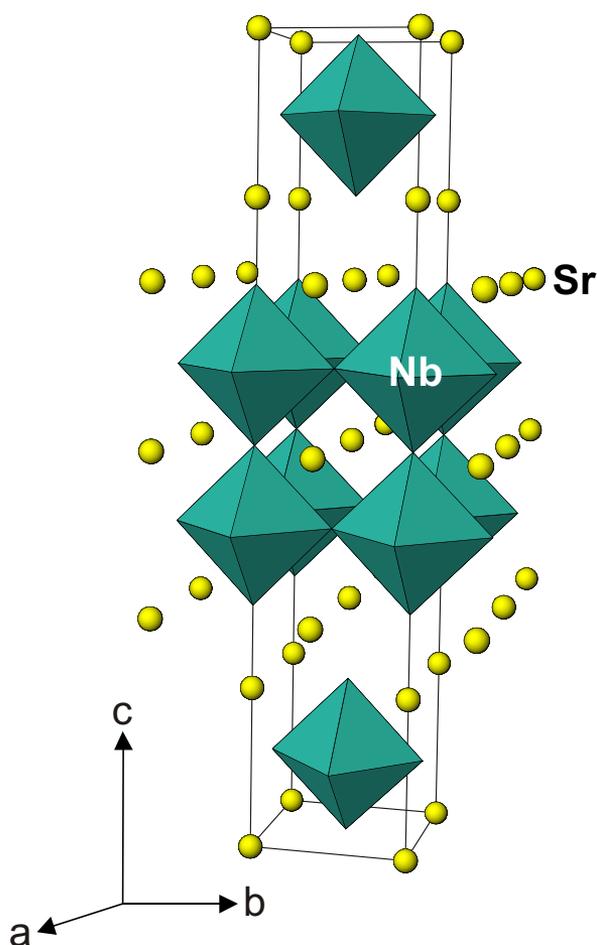


Figura 5.7. Modelo estructural para la fase  $n= 2$ .

datos no permitió afinar la estructura de esta nueva fase, y se ha previsto realizar la adquisición de datos de difracción de neutrones en un futuro próximo para poder determinar las posiciones de los átomos de nitrógeno.

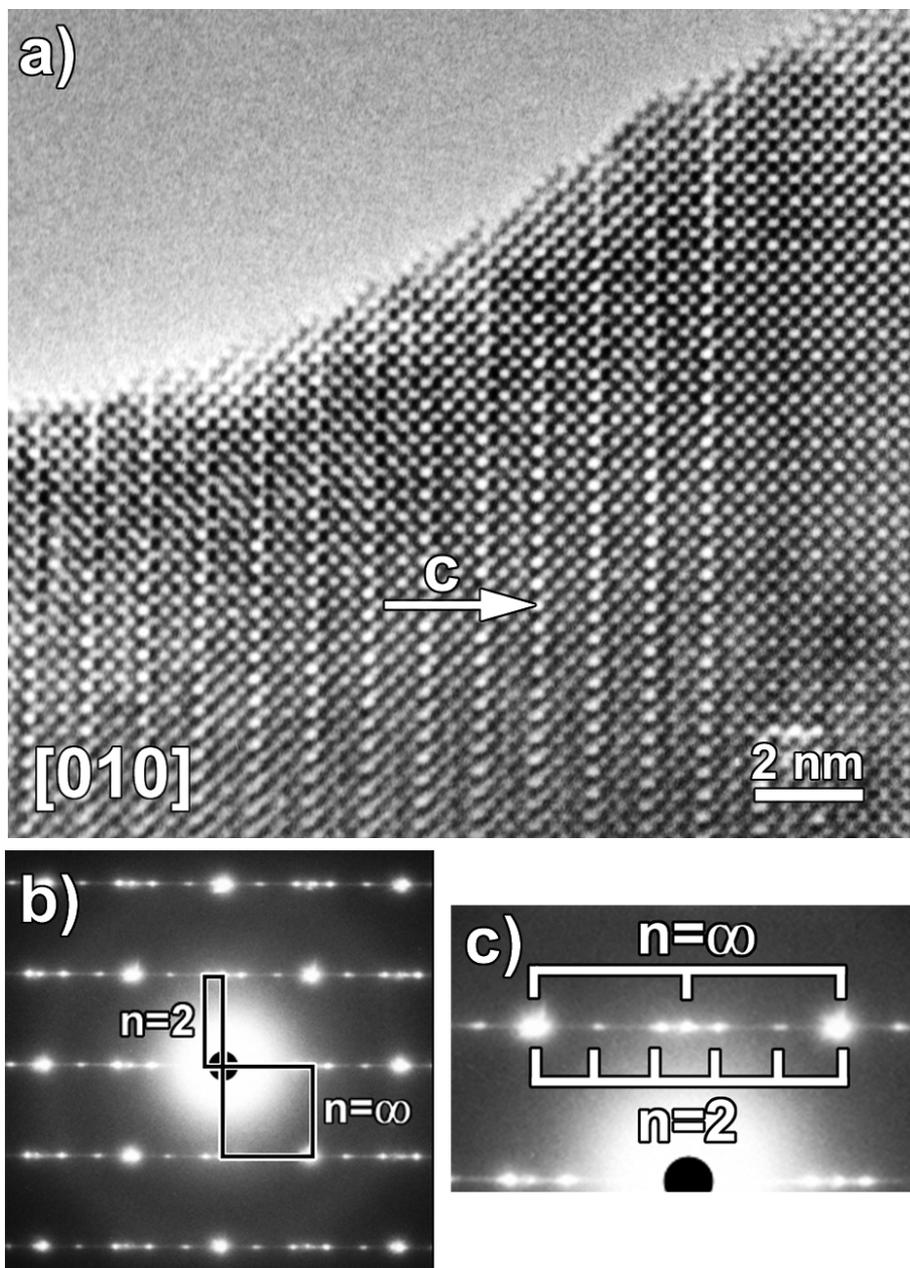
## 5.4. Estudio microestructural del compuesto $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$ . HREM

En la figura 5.8 se presenta una imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un cristal de la fase  $n=2$  a lo largo del eje de zona  $[010]$ . En la parte izquierda de la fotografía se observa el contraste característico de esta fase, mientras que en la zona derecha se observa un dominio que presenta el contraste de la estructura perovskita cúbica, es decir el miembro con  $n=\infty$  de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$ . La coexistencia de ambas fases en el mismo cristal también se observa en la microfotografía de difracción de electrones (Fig. 5.8b), en la que se pueden asignar las reflexiones correspondientes a cada fase (Fig. 5.8c). La observación de dominios tipo  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  en esta fase es consistente con el camino de reacción observado en su formación (véase apartado 5.1) ya que la perovskita es la primera fase formada, a  $975\text{ }^\circ\text{C}$ .

El difractograma de rayos X y las microfotografías de difracción de electrones de distintos cristales, indican un alto grado de desorden en el apilamiento de las capas perovskita, perpendicularmente a la dirección del eje  $c$ , lo que puede atribuirse al mayor grado de complejidad estructural en comparación con las fases  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  y  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ . En este sentido, es necesario la preparación de una muestra mejor cristalizada con objeto de determinar la estructura cristalina y de realizar la caracterización completa de las propiedades físicas de esta nueva fase.

## 5.5. Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$

Debido a que en la literatura se ha descrito la preparación del primer miembro de la familia Ruddlesden-Popper de tántalo [6, 7], nos propusimos realizar distintos ensayos para aislar compuestos de doble capa perovskita ( $n=2$ ) con este metal en la posición  $B$ , según la formulación de una nueva familia análoga a la obtenida en el

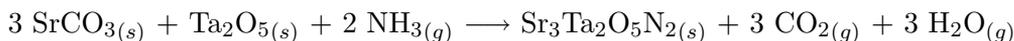


**Figura 5.8.** a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la fase  $n=2$  correspondiente al eje de zona [010]. b) Difracción de electrones del plano de estudio. c) Asignación de las reflexiones correspondientes a la fase  $n=2$  y a la perovskita ( $n=\infty$ ).

caso del niobio,  $(\text{SrO})(\text{SrTaO}_2\text{N})_n$ . Las muestras de tántalo se sintetizaron siguiendo la misma metodología que se ha descrito en el capítulo 4 para los compuestos de niobio.

Para la preparación del compuestos  $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$  se utilizaron como reactivos  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , en proporción 3:1, que se mezclaron y compactaron en un pastillero de 12 mm de diámetro a una presión de 4.5T. Se realizaron sucesivos ciclos térmicos en atmósfera de amoníaco ( $\Phi = 180 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a las temperaturas de 925 °C, 975 °C, 1025 °C, 1075 °C y 1125 °C, con tiempos de tratamiento entre 10 h y 30 h en cada ciclo y con molienda y compactación intermedia. Al igual que en la preparación de las muestras de niobio el primer ciclo térmico se realizó a una velocidad más lenta de calentamiento para favorecer la descarbonatación del  $\text{SrCO}_3$ .

La reacción que tiene lugar es:



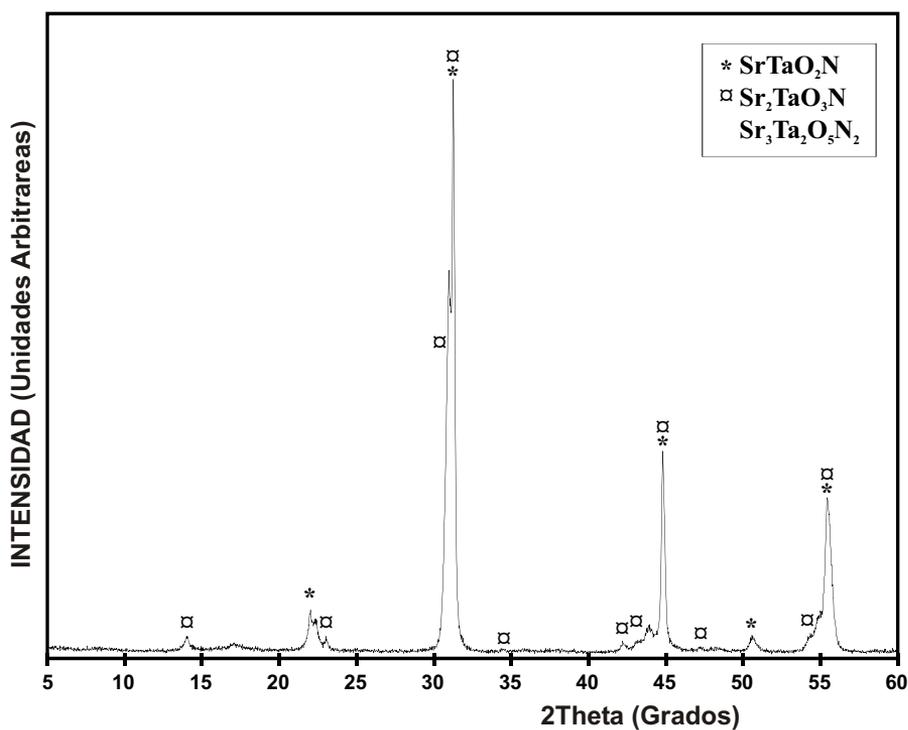
La manipulación de la muestra se realizó en aire atmosférico porque, contrariamente a lo que ocurría para las muestras de niobio, no se observó inestabilidad en este medio.

### 5.5.1. Difracción de rayos X y difracción de electrones

En la figura 5.9 se presenta el difractograma de rayos X de polvo obtenido tras el último tratamiento realizado. El producto obtenido, de color naranja intenso, es una mezcla de tres miembros de la familia  $(\text{SrO})(\text{SrTaO}_2\text{N})_n$ : la fase  $n=1$  ( $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ) [7], el término  $n=2$  ( $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ ) y el término  $n=\infty$  (la perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ ) [210]. Debido a que el niobio y el tántalo presentan los mismos radios iónicos en el estado de oxidación V [20], se ha utilizado el difractograma de rayos X de la fase  $n=2$  de niobio (véase Fig. 5.6) para asignar las reflexiones correspondientes a la fase análoga de tántalo.

En la figura 5.10 se presentan los diagramas de difracción de electrones correspondientes a los principales ejes de zona de la nueva fase,  $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ , que presentan a lo largo del eje  $c^*$  el número de *spots* de superestructura característico de las fases de Ruddlesden-Popper para  $n=2$ . Los diagramas de difracción de electrones de estas

fases presentan *spots* más intensos correspondientes a la subcelda de  $a_p \sim 4 \text{ \AA}$  a lo largo del eje  $c^*$ , con  $n$  *spots* de superestructura de menor intensidad. En este caso se observan líneas difusas en las direcciones paralelas a  $c^*$ , que indican un alto grado de desorden en el apilamiento de los planos perpendiculares a esta dirección. Ello es debido a la presencia de intercrecimientos o de dominios perovskita, análogamente a lo observado para el compuesto homólogo de niobio (véase la Fig. 5.8).



**Figura 5.9.** Difractograma de rayos X de polvo de la muestra de composición  $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ .

En esta muestra también se han observado cristales de la fase  $n=1$  de tántalo ( $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ ) y de la perovskita  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ , como se muestra en las microfotografías de la figura 5.11, de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.