

Figura 5.10. Difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[001]$ y $[010]$ de $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$.

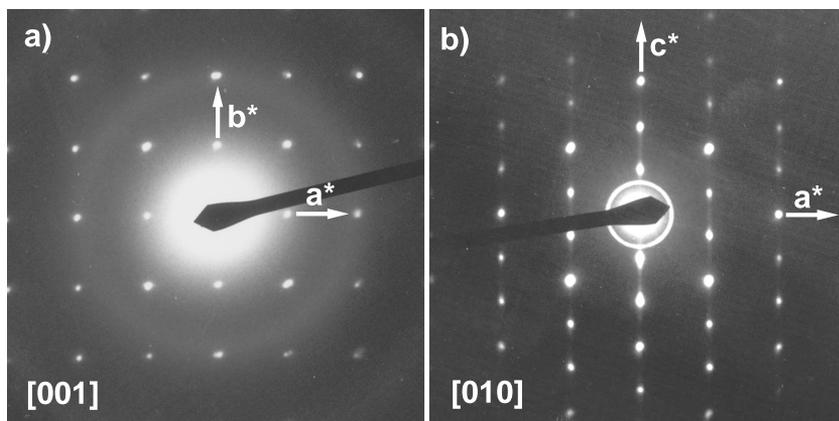
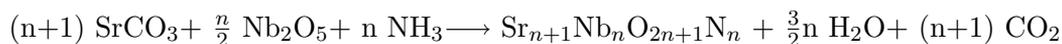


Figura 5.11. Difracción de electrones de a) SrTaO_2N a lo largo del eje de zona $[001]$ y b) $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ a lo largo del eje de zona $[010]$.

5.6. Conclusiones

El trabajo experimental realizado en esta tesis doctoral ha permitido aislar con éxito dos términos de una nueva familia de oxinitruros de Ruddlesden-Popper de estroncio y niobio. Ésta se formuló como un intercrecimiento de n capas de tipo perovskita que contienen un nitrógeno por capa $[\text{SrNbO}_2\text{N}]$ y una capa de tipo cloruro sódico $[\text{SrO}]$, es decir $[\text{SrO}][\text{SrNbO}_2\text{N}]_n$. Dicha formulación inicial se realizó por analogía con los oxinitruros conocidos SrNbO_2N y $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$, si bien se esperaba poder modificar el estado de oxidación formal del niobio desde +5 hacia valores inferiores mediante dopaje con metales electropositivos en la posición del estroncio, o por variación de la relación N/O, incluyendo la posible existencia de vacantes aniónicas. Se han obtenido como fases puras los términos $n=1$ y $n=2$ mediante la reacción:



La síntesis se ha llevado a cabo en flujo de amoníaco gaseoso, y conlleva la reacción secundaria:



Tanto la formación de agua como la de carbonato amónico, que condensa en las partes frías del tubo de reacción, son fuerzas motoras de la reacción de amonólisis. El camino de reacción observado para estequiometrías nominales con $n=1$ y $n=2$ procede a través de la formación de fases de complejidad estructural creciente dentro de la familia, obteniéndose en primer lugar y a la temperatura de 925 °C la perovskita SrNbO_2N . En segundo lugar y a 1025 °C se obtiene el término $n=1$, $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$, y por último, a 1075 °C se forma el compuesto $n=2$, $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$. Además de los términos $n=1$ y $n=2$ se han observado miembros de la familia con $n=3$ y 4 como defectos extensos en imágenes de microscopía electrónica de alta resolución, lo que también permite considerar la existencia de las fases de composición $\text{Sr}_4\text{Nb}_3\text{O}_7\text{N}_3$ y $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_9\text{N}_4$. Asimismo se ha podido preparar el nuevo compuesto $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ me-

diante un procedimiento análogo al de las fases de niobio, lo que teniendo en cuenta la existencia del término $n=1$ $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$, permite formular la familia homóloga de tántalo $[\text{SrO}][\text{SrTaO}_2\text{N}]_n$.

El estudio de estas fases mediante difracción de electrones conduce al grupo espacial $I4/mmm$, que es el de más alta simetría de entre los observados en compuestos de tipo Ruddlesden-Popper.

Se ha determinado la estructura del compuesto $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ mediante el método de Rietveld a partir de datos de difracción de rayos X y de difracción de neutrones sobre muestras policristalinas. Los parámetros de celda son $a=4.0506(2)$ Å, $c=12.5936(9)$ Å para este compuesto y $a=4.0511(7)$ Å, $c=20.651(9)$ Å para la fase $n=2$. El afinamiento de las ocupaciones aniónicas mediante difracción de neutrones en la fase $n=1$ conduce a la estequiometría $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$, deficiente en nitrógeno respecto a la estequiometría nominal, y que corresponde a un estado de oxidación formal de +4.72 (72 % de Nb(V) y 28 % de Nb(IV)). Este valor es consistente con el obtenido a partir de los datos de análisis químicos realizados sobre diferentes muestras preparadas por el mismo procedimiento de síntesis. La relación N/O observada en las diferentes muestras es aproximadamente constante e indica junto con otros resultados analíticos, que en las condiciones utilizadas se obtienen muestras de forma reproducible en las que el niobio está parcialmente reducido. Los átomos de nitrógeno están situados en las posiciones ecuatoriales de los octaedros de niobio (notación de Wyckoff $4c$) en las que, de acuerdo con la simetría tetragonal, se distribuyen estadísticamente junto a los átomos de oxígeno (36 % de N y 64 % de O). El orden aniónico observado es análogo al determinado por Marchand *et al.* para el compuesto análogo de tántalo $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$, en el que sin embargo no se ha detectado deficiencia de nitrógeno con respecto a la estequiometría nominal, correspondiente a un estado de valencia V para el tántalo. No se observan vacantes estructurales aniónicas ni catiónicas.

El tratamiento de diferentes muestras de la fase $n=1$ en atmósfera reductora da lugar a compuestos con menor contenido en oxígeno en las que el niobio presenta un estado formal de oxidación de +4.5. El estudio de estas muestras mediante difracción de electrones, difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución no permite establecer diferencias estructurales significativas con respecto a las muestras

sin tratar.

El estudio mediante microscopía electrónica de alta resolución de los términos $n=1$ y $n=2$ permite concluir que los defectos estructurales de estas fases son análogos a los observados en los óxidos del tipo Ruddlesden-Popper. La simulación de imágenes concuerda con los modelos estructurales propuestos a partir de datos de difracción de rayos X y difracción de neutrones. Se observan intercrecimientos recurrentes de términos superiores que son consecuencia de desviaciones locales de la estequiometría con respecto a la formulación ideal. Asimismo es habitual la observación de fronteras en escalón entre dominios con distinto tamaño del bloque perovskita, así como la existencia de dominios de fase perovskita SrNbO_2N . En los estudios sobre muestras reducidas realizados hasta el momento no se detectan defectos extensos que presenten condensación de octaedros a través de mecanismos de cizalladura, si bien no se descarta la presencia de defectos locales de este tipo para explicar la estequiometría observada.

Los compuestos obtenidos de la fase $n=1$ son isoestructurales al cuprato superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, y en ellos el niobio presenta un estado de valencia mixta intermedio entre +4 y +5. Se trata, tal y como nos planteamos en los objetivos, de un sistema d^1/d^0 laminar, con características cristaloquímicas análogas a los cupratos superconductores. Sin embargo, las medidas de susceptibilidad magnética realizadas hasta 4 K sobre las diferentes muestras -sin tratar, tratadas en atmósfera reductora o dopadas con lantano- no permiten detectar ninguna transición superconductor intrínseca de esta fase. Asimismo, las medidas eléctricas realizadas sobre muestras sinterizadas indican que éstas son altamente resistivas. Como trabajo futuro inmediato nos planteamos confirmar estos resultados mediante la preparación de muestras más sinterizadas aplicando alta presión, así como caracterizar las propiedades físicas de otros términos de la familia como la fase $n=2$. No obstante, el comportamiento observado hasta el momento podría explicarse considerando la estructura electrónica de este tipo de sistemas y el desorden observado en las posiciones aniónicas de los planos $[\text{NbO}_{2-x}\text{N}_x]$. Una discusión general sobre este problema se presenta en el apartado 6.9 al final de la presente memoria.