

Capítulo 3

Métodos de cálculo utilizados

3.1. Cálculos SIESTA

En el capítulo 1.5 se han presentado distintos códigos utilizados para el estudio de la estructura electrónica de sólidos. Para nuestro trabajo hemos escogido el programa SIESTA (**S**panish **I**nitiative for **E**lectronic **S**imulations with **T**housands of **A**toms) [175–177]. La elección de este código recae en la facilidad que supone la utilización de orbitales atómicos para el análisis de los resultados desde un punto de vista químico. Los cálculos se han hecho utilizando la aproximación del gradiente generalizado [191]. Se ha utilizado el potencial de intercambio-correlación de Ceperley-Alder [192] parametrizado por Perdew y Zunger [193]. Sólo se han considerado los electrones de valencia en el cálculo, sustituyendo el *core* por un pseudopotencial del tipo *norm-conserving scalar relativistic* [194] factorizado en la forma propuesta por Kleinman-Bylander [195]. En la tabla 3.1 se recogen las configuraciones electrónicas de valencia utilizadas para generar los pseudopotenciales, y también se incluyen los radios de corte utilizados. Cuando el *core* y los electrones de valencia se solapan significativamente se introducen correcciones parciales no lineales del *core* [196].

Hemos empleado una base doble- ζ con orbitales de polarización para la descripción de todos los átomos. Se pueden consultar los detalles de la generación de esta base, así como de las funciones de polarización en la referencia [176]. Se ha utilizado un *energy shift* de 100 meV y un *cutoff* de 300 Ry. La zona de Brillouin se ha tratado con un *grid* de 3 puntos k para los parámetros a_p o $\sqrt{2}a_p$ de la celda y 2 puntos k

Tabla 3.1. Configuración electrónica y radios de corte utilizados para la generación de los pseudo-potenciales.

Elemento	Configuración electrónica	Radio de corte (u.a.)			
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Li	$2s^{0.3}, 2p^0, 3d^0, 4f^0$	2.40	2.40	2.40	2.40
K	$4s^1, 4p^0, 3d^0, 4f^0$	3.65	3.75	3.75	3.75
Rb	$5s^1, 4p^6, 4d^0, 4f^0$	4.50	1.80	2.50	3.00
Cs	$6s^1, 5p^6, 5d^0, 4f^0$	4.70	2.00	2.80	2.80
Ca	$4s^1, 4p^0, 3d^0, 4f^0$	3.25	3.50	2.00	
Sr	$4s^2, 4p^6, 4d^0, 4f^0$	1.80	1.80	2.50	2.50
La	$6s^2, 5p^6, 5d^1, 4f^0$	3.80	1.80	2.40	1.90
Ti	$3s^2, 3p^6, 3d^2, 4f^0$	1.30	1.30	1.30	2.00
V	$4s^2, 4p^0, 3d^3, 4f^0$	2.35	2.70	1.50	1.50
Nb	$5s^1, 5p^0, 4d^4, 4f^0$	2.70	4.00	1.80	2.00
Ta	$6s^2, 6p^0, 5d^3, 4f^0$	2.70	4.00	2.10	2.20
O	$2s^2, 2p^4, 3d^0, 4f^0$	1.14	1.14	1.14	1.14

para el eje correspondiente a la dirección intercapas para la generación de la matriz de densidad [197]. Se ha comprobado que los resultados están convergidos para estos valores.

Para el cálculo de la superficie de Fermi se han utilizado *grids* de 21×21 puntos k para cada sección.

3.2. Cálculos Extended Hückel

Los aspectos cualitativos de nuestro trabajo han sido analizados mediante la realización de cálculos *tight-binding* Extended Hückel [168]. Los términos no-diagonales de la matriz del Hamiltoniano se calcularon de acuerdo con la fórmula de Wolfsberg-Helmholz modificada [198]. Se utilizaron orbitales de Slater de tipo simple- ζ en todos los casos excepto para los orbitales d del metal de transición, para los que se utilizaron orbitales de Slater de tipo doble- ζ . Los exponentes y parámetros utilizados se recogen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Exponentes y parámetros utilizados en los cálculos *tight-binding* Extended Hückel.

átomo	orbital	H_{ii} (eV)	ζ_1	ζ_2	c_1^a	c_2^a
Ta	6s	-10.1	2.28			
	6p	-6.86	2.241			
	5d	-12.10	4.762	1.938	0.6106	0.6106
O	2s	-32.3	2.275			
	2p	-14.8	2.275			

^a Coeficientes utilizados en el caso de orbitales de tipo doble- ζ

Parte I

Preparación de oxinitruros de
niobio y tántalo de la familia

Ruddlesden-Popper



Capítulo 4

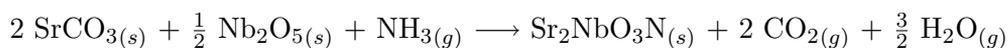
Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$

En este capítulo se presenta la preparación y caracterización cristaloquímica del primer miembro de la familia $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$. Esta fase se ha aislado mediante el método cerámico en atmósfera de amoníaco, y también se han realizado ensayos de obtención de la misma muestra en tubo sellado de sílice amorfa.

4.1. Síntesis

4.1.1. Método de amonólisis

La fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$ se preparó a partir de una mezcla homogénea de carbonato de estroncio y óxido de niobio (V) en relación molar 2:1. Se utilizaron las cantidades de reactivo necesarias para la obtención de un gramo de producto. La homogeneización de los reactivos se realizó en mortero de ágata y posteriormente se compactó la mezcla a una presión de 4.5 T en un pastillero de 12 mm de diámetro. Para aislar la fase fue necesario un tratamiento térmico de dos ciclos de 52 horas a 1025 °C, en un flujo de amoníaco de 180 cm³/min con molienda y compactación de la muestra entre los dos ciclos. La velocidad de calentamiento fue de 100 °C/h para el primer ciclo térmico, y de 200 °C/h para el segundo. La reacción que tiene lugar es:



Debido a la inestabilidad que presenta la muestra en contacto con el aire, su manipulación se llevó a cabo en atmósfera de argón en el interior de la caja seca y en matraces Schlenk.

En la figura 4.1 se presenta el difractograma de rayos X de polvo de esta fase, de color marrón oscuro. Se pueden observar los picos característicos de las estructuras de tipo perovskita, centrados en valores de 2θ ($\lambda(\text{Cu } k_\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$) de 31.5° y 45° (110) y (020) en este caso, además de otros picos originados por la superestructura.

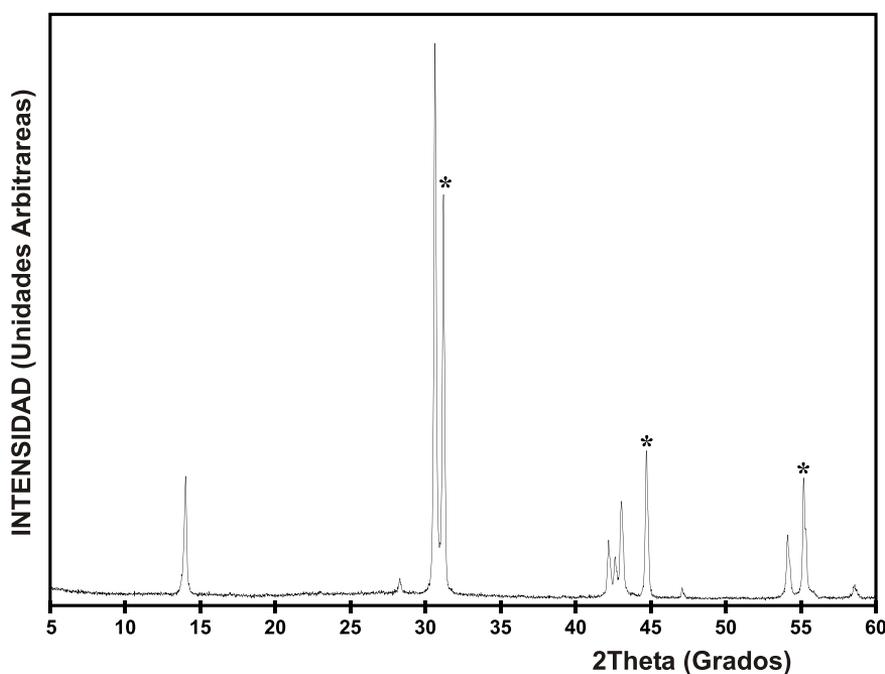


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de polvo de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$.

La pureza de la fase se determinó mediante el análisis de 18 cristales por XEDS (véase el apartado 4.3).

Cabe destacar la importancia de mantener rigurosamente la estanqueidad del sistema de amonólisis en esta síntesis, ya que una pequeña fuga induce irreversiblemente la aparición del óxido mixto de estroncio y niobio $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. En la figura 4.2

se presentan tres difractogramas de rayos X de polvo en los que se observa la formación de este producto secundario. En el primero de ellos (Fig. 4.2a) se detecta la aparición de un pico adicional, asignado al $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, centrado en un valor de 2θ de 43.7° , que es indicador de la presencia de trazas de oxígeno o de agua en el entorno de la muestra. En el segundo difractograma se observa la presencia simultánea de este óxido y de la fase $n=1$ (Fig. 4.2b), y el tercero (Fig. 4.2c) corresponde a una muestra en la que se detuvo accidentalmente el flujo de amoníaco en la mitad de tratamiento a 1025°C , y en él se observa el óxido mixto como fase mayoritaria.

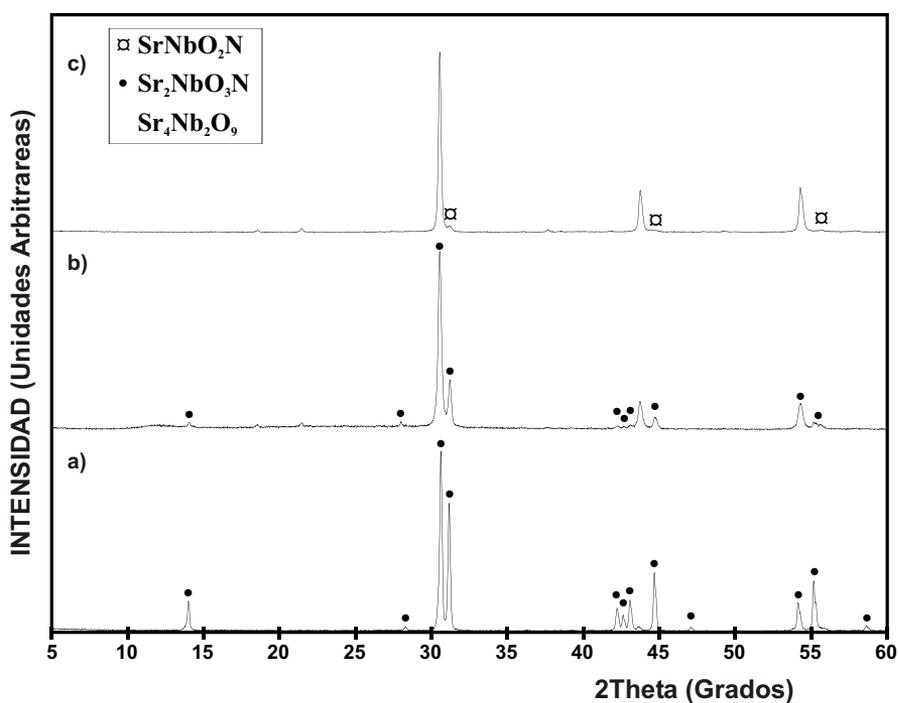
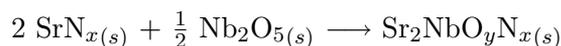


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de polvo obtenidos durante la síntesis de muestras de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$ en presencia de distintas concentraciones de oxígeno o agua.

En la síntesis de algunas muestras se eliminaron las trazas de agua en el amoníaco con una trampa de sodio metálico, pero no se observó ninguna diferencia con respecto a las muestras en las que no se llevó a cabo esta purificación.

4.1.2. Síntesis en tubo sellado de sílice amorfa

Se han llevado a cabo distintos ensayos para la obtención de $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$ en tubo de sílice amorfa sellado en vacío, que no han conducido a la obtención de la fase pura. A título de ejemplo se presenta una de las preparaciones en las que se utilizó óxido de niobio (V) y nitruro de estroncio (SrN_x) como reactivos, según la reacción:



Se pesó la cantidad necesaria de reactivos en relación estequiométrica 4:1 para preparar un gramo de muestra. La muestra se selló en atmósfera de argón tras seguir el procedimiento descrito en el apartado 2.1.3.

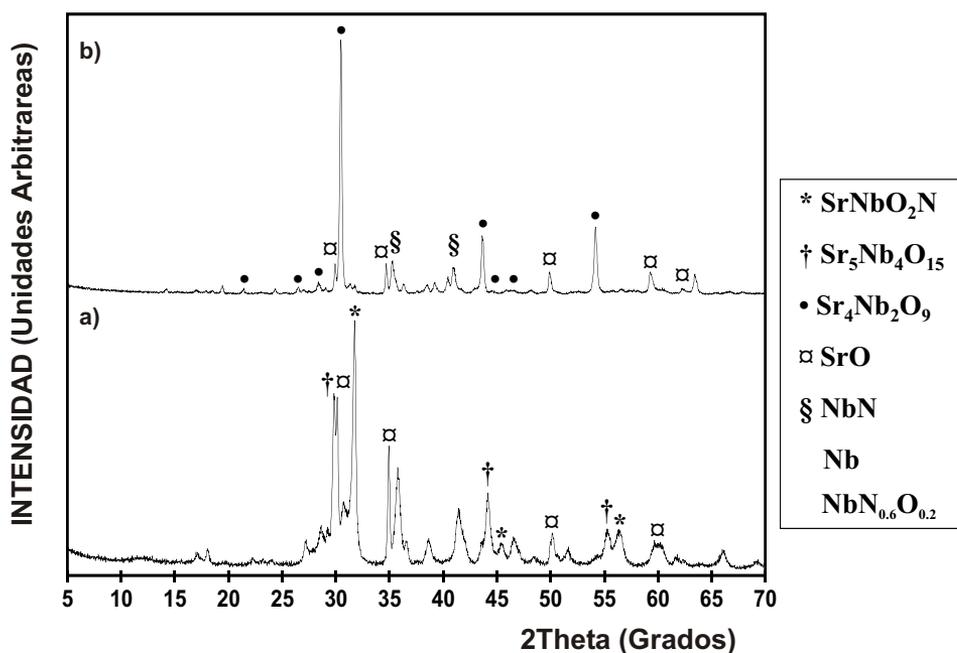


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de polvo durante la preparación de la muestra $\text{Sr}_2\text{NbO}_y\text{N}_x$ en tubo sellado de sílice amorfa, a las temperaturas de síntesis a) 825 °C y b) 1025 °C.

Se utilizó un tratamiento térmico de dos ciclos de 60 horas, a temperaturas de 825 °C y 1025 °C. La velocidad de calentamiento fue de 200 °C/h en los dos ciclos.

Entre los dos ciclos térmicos se procedió a la homogeneización y compactación de la muestra según el procedimiento descrito anteriormente, y se volvió a sellar la mezcla en las mismas condiciones. El producto resultante es de color verde oscuro en ambas etapas.

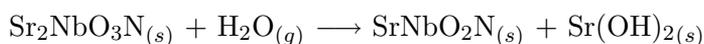
En la figura 4.3 se muestra el difractograma de rayos X de polvo del producto obtenido después del primer y del segundo ciclo térmico. Se observa la formación de diversos óxidos y nitruros de estroncio y niobio, así como de la fase perovskita SrNbO_2N tras el tratamiento a $825\text{ }^\circ\text{C}$. El óxido $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ se observa como fase mayoritaria tras el segundo tratamiento, y se forma como consecuencia de la presencia de oxígeno adicional o vapor de agua en el medio de reacción, presumiblemente debido a la reactividad de los compuestos SrN_x o del SrO .

4.2. Estabilidad de las muestras en aire

Para estudiar la estabilidad del oxinitruro de estroncio y niobio en contacto con el oxígeno y agua atmosféricos, se han obtenido datos de difracción de rayos X de polvo de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$, tras distintos tiempos de exposición al aire ambiente. En la figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos.

En el diagrama de difracción de rayos X de la muestra expuesta durante cinco días al aire, se observa una disminución del número de cuentas y un aumento de la intensidad del fondo, que es indicativo de una disminución de la cristalinidad de la muestra. Por otra parte, se observa ensanchamiento de los picos y un aumento de la intensidad relativa de los picos de la subcelda perovskita. Tras exponer la muestra al aire ambiente durante un período de dos meses se observa un mayor ensanchamiento de los picos, la formación de la perovskita SrNbO_2N como fase mayoritaria, así como la de otros productos de descomposición como el $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y el Nb_2O_5 .

Las reacciones que tienen lugar son de hidrólisis con desprendimiento de NH_3 , que son características de la descomposición al ambiente de nitruros y oxinitruros y dan lugar a los óxidos correspondientes, más estables termodinámicamente.



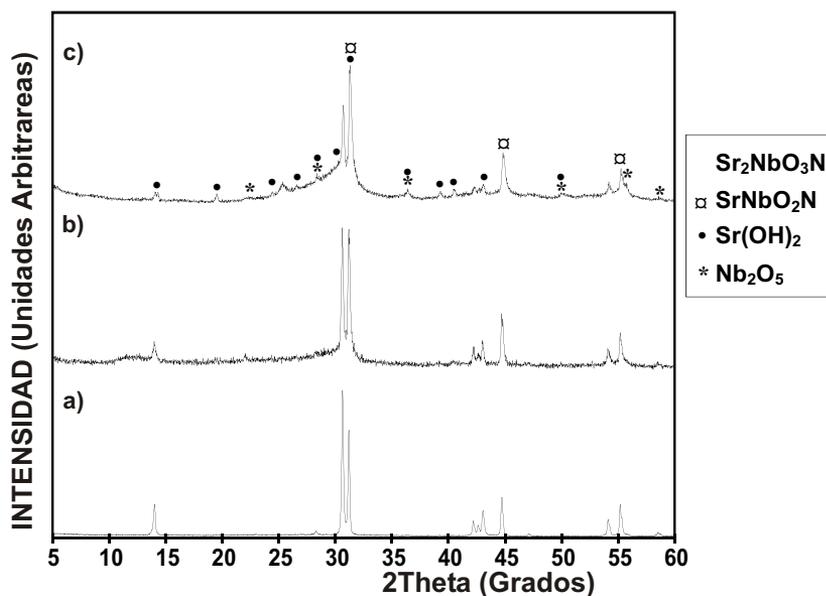
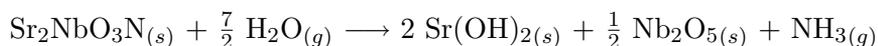


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de polvo de la muestra $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3-x}\text{N}_x$ **a)** inmediatamente después de su obtención; **b)** después de 5 días de exposición al aire y **c)** tras 2 meses de exposición al aire.



Sin embargo, en una síntesis independiente de la perovskita SrNbO_2N se determinó que esta fase es estable al aire.

4.3. Determinación de la estequiometría. Análisis térmico

Determinación del contenido de metales

Para el análisis por XEDS se utilizó como patrón el compuesto SrNbO_2N [125]. Éste se preparó por el método cerámico mediante un procedimiento análogo al descrito para la preparación de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$, pero con tiempos de tratamiento de 46 y 50 horas. En la figura 4.5 se muestra el difractograma de rayos X de polvo correspondiente.

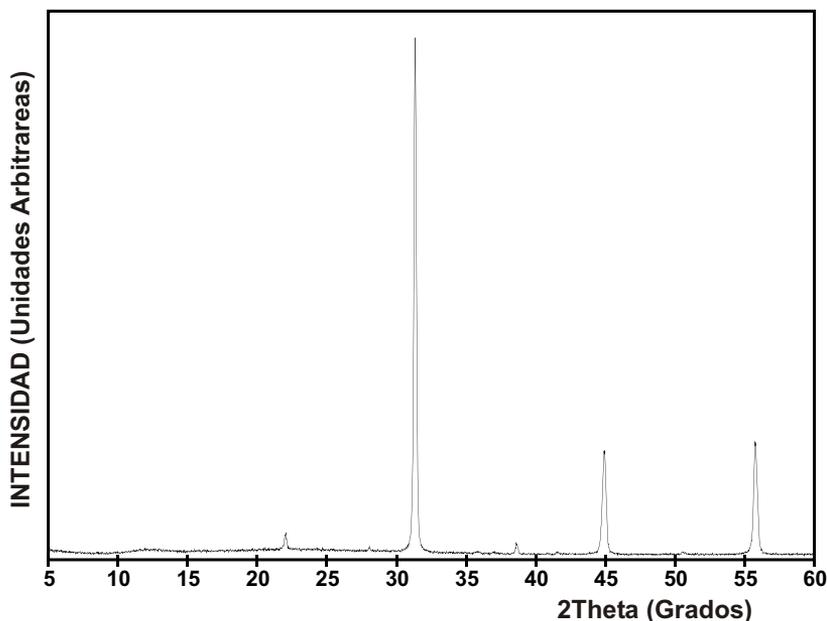


Figura 4.5. Difractograma de rayos X de polvo del patrón SrNbO_2N .

Siguiendo el método de las relaciones descrito por Cheetham [190], se calculó la constante k_{SrNb} a partir de 17 cristales de la muestra patrón, según la ecuación:

$$k_{\text{SrNb}} = \frac{I_{\text{Nb}}}{I_{\text{Sr}}} \cdot \frac{C_{\text{Sr}}}{C_{\text{Nb}}}$$

El valor obtenido para k_{SrNb} es 0.72(5)

Se analizaron 18 cristales de la muestra (tabla 4.1) que dan lugar a una relación promedio de intensidades $I_{\text{Sr}}/I_{\text{Nb}}$ de 2.7(2). Este valor corresponde a un cociente de concentraciones $C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}} = 1.9(2)$, que es el esperado dentro de la desviación estándar para el primer miembro de la familia de oxinitruros $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$ ($C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}} = 2$ para la fase $n=1$). La dispersión obtenida para las relaciones $C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}}$ en los cristales analizados indica que la muestra es homogénea y de pureza elevada. Los límites de energía escogidos para la integración de los máximos de emisión característicos de los distintos elementos fueron 13.86-14.58 keV para el estroncio y 16.40-17.06 keV para el niobio.

Se realizaron análisis de Sr y Nb por ICP sobre cuatro fracciones de la muestra

Tabla 4.1. Resultados de análisis mediante XEDS de la fase $n = 1$.

I_{Sr}	I_{Nb}	I_{Sr}/I_{Nb}
5658	2121	2.67
6537	2349	2.78
4119	1407	2.93
3015	1325	2.28
2364	856	2.76
10607	4051	2.62
7422	2879	2.58
3968	1474	2.69
4285	1558	2.75
6864	2623	2.62
2983	1081	2.76
5053	1831	2.76
2819	1329	2.12
3379	1217	2.78
1932	678	2.85
5602	2315	2.42

de 30 mg aproximadamente, que se disolvieron por fusión alcalina. Los resultados de estos análisis, son muy reproducibles, a diferencia de los obtenidos cuando se disuelven las muestras en medio ácido. Ello es debido a que el oxinitruro de estroncio y niobio no se disuelve totalmente en el segundo caso.

Los porcentajes obtenidos (% masa) son 49.7(2) % y 28.7(1) % para el Sr y el Nb respectivamente. Si se comparan estos valores con los porcentajes calculados para la estequiometría $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ (%Sr= 53.1 % y %Nb= 28.1 %), se observa un mejor acuerdo en el caso del análisis de niobio. El contenido de estroncio es algo inferior al esperado para una relación $C_{Sr}/C_{Nb} = 2$. La relación de concentraciones que se deriva de los análisis de ICP es $C_{Sr}/C_{Nb} = 1.84(1)$. Este valor es consistente con los análisis XEDS correspondientes a algunos cristales, y podría indicar que se ha producido evaporación de estroncio durante la síntesis, análogamente a lo observado en la preparación de la perovskita $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ [8]. Una disminución de la relación Sr/Nb con respecto a la nominal podría dar lugar a la formación de intercrecimientos de términos $n > 1$ de la familia $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_2\text{N})_n$, lo que concuerda con lo observado

en las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (véase el apartado 4.6).

Como se indicará más adelante (véase apartado 4.5), el afinamiento por el método de Rietveld de la ocupación de los átomos de estroncio en la fase $n=1$ a partir de los datos de difracción de neutrones permitió concluir que la relación Sr/Nb es 2/1. En este afinamiento se introdujo como impureza la fase SrNbO_2N , que formalmente produciría una disminución de la relación Sr/Nb determinada por análisis químico.

Determinación del contenido de oxígeno y nitrógeno

El análisis elemental de una muestra dio como resultado un 4.08(7) % de nitrógeno, que es próximo al porcentaje calculado para una estequiometría $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ (4.24 %). El mismo análisis realizado sobre una muestra diferente condujo a un valor de 3.7(3) %, lo cual indica que el contenido de nitrógeno puede variar ligeramente aún realizando la síntesis en las mismas condiciones. Este resultado no es sorprendente si consideramos la posible existencia de trazas de impurezas de óxidos que podrían no detectarse por difracción de rayos X. Por otra parte, el grado de nitruración depende esencialmente del flujo de amoníaco y la temperatura, pero puede variar si existen diferentes concentraciones de vapor de agua en el entorno de la muestra durante la reacción de ésta con el amoníaco.

Con objeto de determinar el contenido de oxígeno se llevaron a cabo experimentos de análisis térmico gravimétrico en atmósfera oxidante. En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se presentan los resultados obtenidos en atmósfera de oxígeno y aire. En la curva 4.6 se presentan los experimentos no isotermos realizados en ambos gases, utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Asimismo se realizaron experimentos a 2 °C/min, que dan lugar a curvas y porcentajes de peso similares a los presentados en esta figura. Se observa una ligera disminución de peso inicial que puede originarse como consecuencia de la hidratación de la muestra durante su manipulación para la realización de los experimentos. Alrededor de 391 °C se observa un aumento de peso debido a la oxidación de la muestra, hasta alcanzar un máximo a 550 °C, y a continuación se produce una pérdida de peso que continúa mientras aumenta la temperatura hasta el valor máximo de 900 °C. Este comportamiento es análogo al descrito por Marchand y colaboradores para otros oxinitruros similares [199]. Estos autores asocian el máximo a 550 °C a la formación de una fase intermedia de

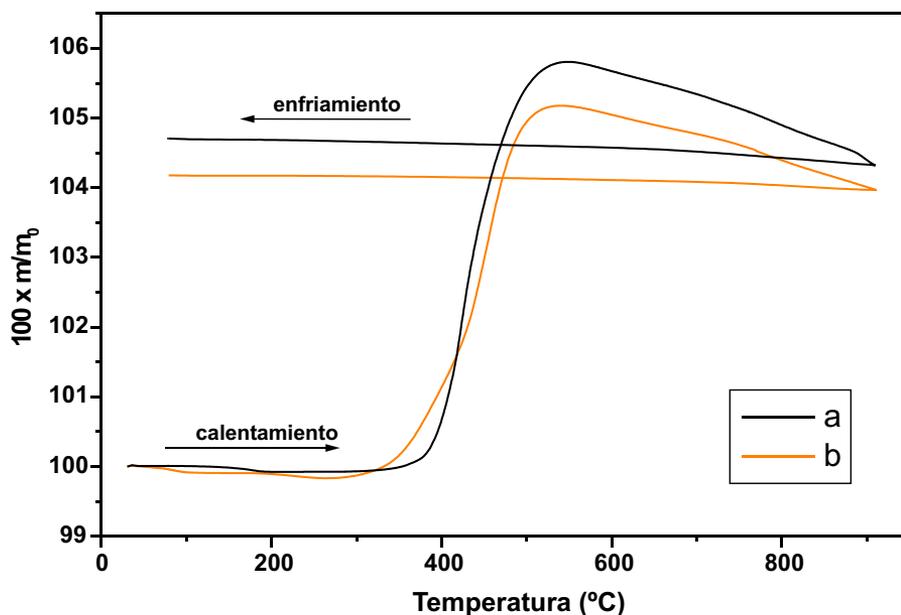
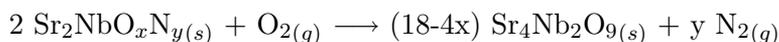


Figura 4.6. Termogramas no isotermos de la fase $n=1$ en atmósfera de **a)** oxígeno y **b)** aire, realizados a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura máxima de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

composición $\text{M}^{n+}\text{O}_{\frac{n}{2}}\text{N}_x$, previa a la formación del óxido. A partir de experimentos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), los mismos autores proponen que el nitrógeno está presente en este intermedio o aducto en forma de nitrógeno molecular, interaccionando con los átomos metálicos. Posteriormente Clarke y Rosseinsky han confirmado este resultado por espectroscopia Raman [106]. En nuestro caso la estequiometría de este intermedio sería $\text{Sr}_2\text{NbO}_{4.5}\text{N}_x$, si consideramos una relación Sr/Nb aproximadamente de 2/1. El porcentaje de aumento de peso observado en el máximo es inferior en atmósfera de aire (5.35 %) con respecto al obtenido en oxígeno (5.88 %). La pérdida de peso posterior corresponde a la descomposición del intermedio, y la reacción de oxidación total de la muestra es:



En estos experimentos no se observa la estabilización de peso en la última etapa y por tanto no es posible determinar el contenido de oxígeno, lo que se consiguió en

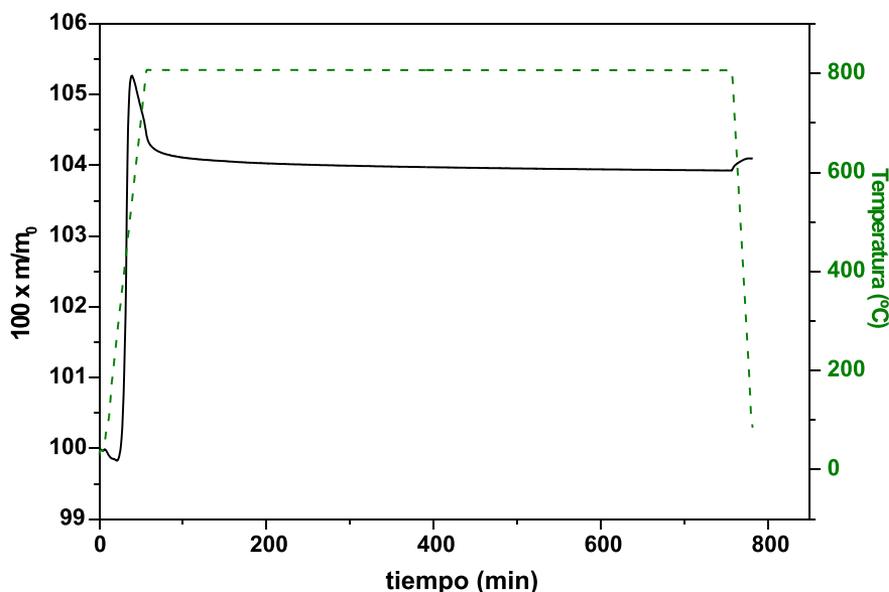


Figura 4.7. Termograma isoterma de la fase $n=1$ en atmósfera de oxígeno, realizado a una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura máxima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se mantuvo constante durante 700 min.

experimentos isoterms como el presentado en la figura 4.7, realizado en atmósfera de oxígeno. La temperatura elegida para la isoterma fue de 800°C , que es la que corresponde al *onset* de la etapa de descomposición del intermedio. En esta curva se observa el máximo debido a la formación de este aducto para $t=30\text{ min}$, $T=543\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de un *plateau* que corresponde a la formación del óxido $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. En la figura 4.9 se presenta el difractograma de rayos X del residuo de este experimento, que corresponde al citado óxido. Asimismo se realizó un experimento en condiciones isoterms a la temperatura del *onset* correspondiente a la formación del intermedio, ($391\text{ }^{\circ}\text{C}$), que se presenta en la figura 4.8. El porcentaje de peso observado en este caso es consistente con una estequiometría $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{N}_{0,57}$ para el citado compuesto.

Si consideramos una relación Sr/Nb de $2/1$, los resultados obtenidos por análisis elemental y por termogravimetría conducen a la formulación de la estequiometría aproximada $\text{Sr}_2\text{NbO}_{2,8}\text{N}$ para la fase $n=1$, lo que supone la existencia de vacantes aniónicas así como un estado formal de oxidación del niobio de $+4.6$. Sin embargo, la posible deficiencia de estroncio, observada en algunos cristales por análisis XEDS

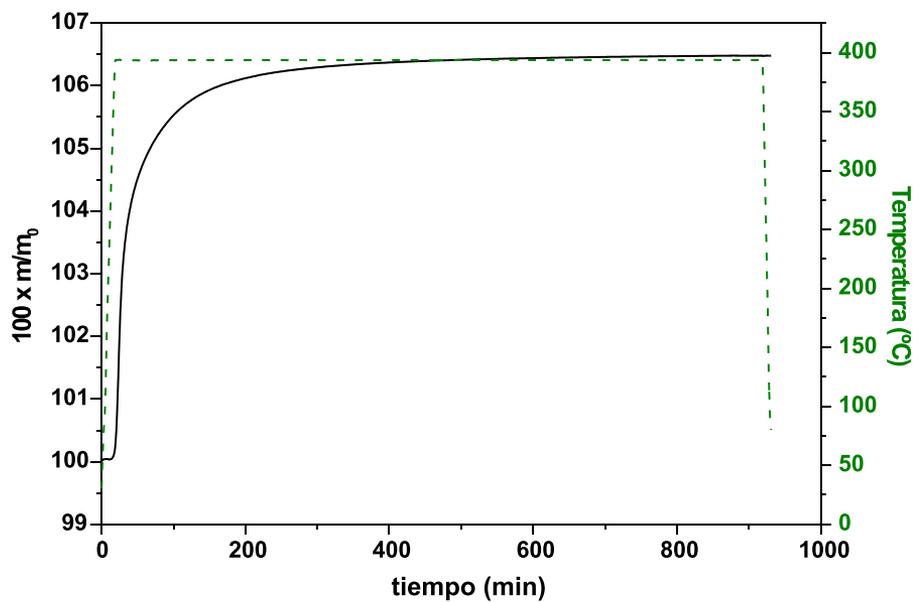


Figura 4.8. Termograma isoterma de la fase $n=1$ en atmósfera de oxígeno, realizado a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura máxima de $391\text{ }^\circ\text{C}$ que se mantuvo constante durante 900 min.

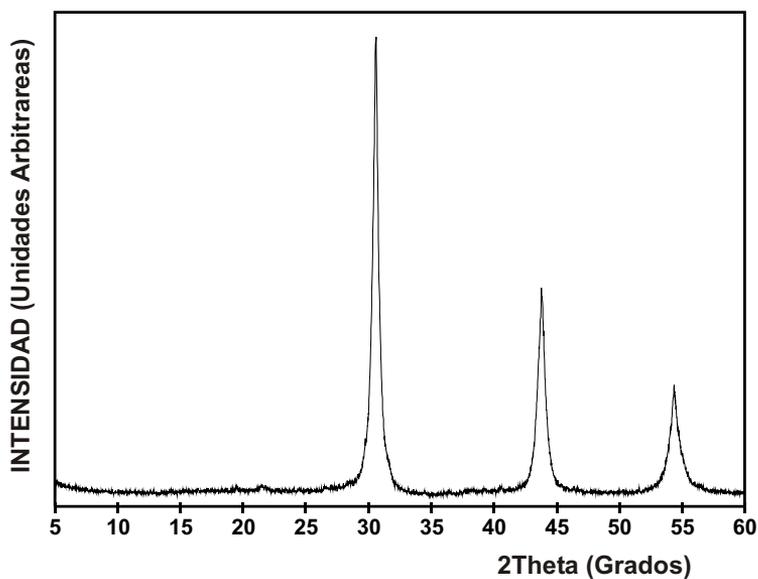


Figura 4.9. Difractograma de rayos X de polvo correspondiente al producto obtenido en el termograma 4.7. Los picos del difractograma corresponden al compuesto $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

y en los resultados de los análisis por ICP, es consistente con la presencia de intercrecimientos de tipo perovskita e implica necesariamente la necesidad del uso de métodos de análisis estructural para la determinación precisa de la estequiometría de esta fase.

4.4. Difracción de electrones

En la figura 4.10 se muestran las microfotografías de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona cristalográficos principales. La indexación de las reflexiones de estos planos y de otros obtenidos girando alrededor de los tres ejes cristalográficos, permitieron determinar los parámetros de la celda unidad, que es tetragonal con $a = 4.0 \text{ \AA}$ y $c = 12.5 \text{ \AA}$. Las condiciones de reflexión observadas (hkl , $h+k+l= 2n$; $h00$, $h= 2n$; $0k0$, $k= 2n$; $00l$, $l= 2n$; $hk0$, $h+k= 2n$; $0kl$, $k+l= 2n$, y $h0l$, $h+l= n$) son consistentes con el grupo espacial $I4/mmm$.

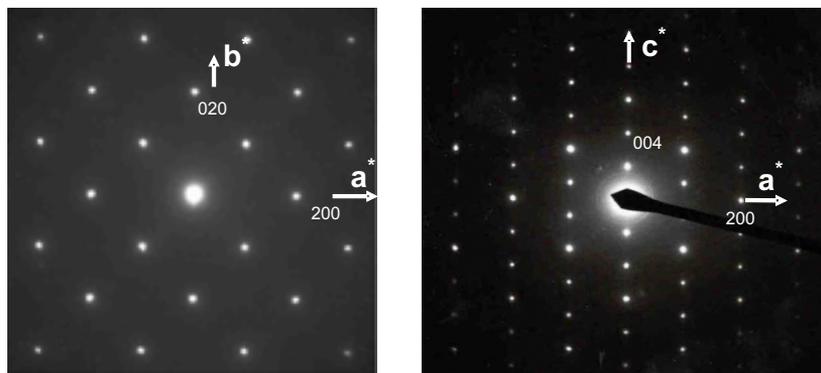


Figura 4.10. Microfotografías de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[001]$ y $[010]$ para $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$.

4.5. Determinación de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones

La estructura de la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$ se determinó inicialmente a partir de datos de difracción de rayos X de polvo por el método Rietveld, mediante el programa

Fullprof [189]. La adquisición de datos se realizó sobre una muestra sellada en un capilar de vidrio en un difractómetro equipado con un detector posicional INEL, según la metodología descrita en el apartado 2.2. Se utilizaron como coordenadas atómicas de partida las determinadas por Marchand *et al.* a partir de datos de difracción de neutrones para el oxinitruro isoestructural de tántalo $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ [7]. Debido a la insensibilidad del método para distinguir entre los átomos de nitrógeno y oxígeno en las dos posiciones aniónicas posibles (4c y 4e), éstos se situaron y fijaron durante el afinamiento según el modelo estructural del $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$. En este compuesto los átomos de nitrógeno están situados en las posiciones ecuatoriales del octaedro (posición 4c), con una ocupación aproximada del 50 %. La estequiometría se fijó a la obtenida mediante análisis químico, $\text{Sr}_2\text{NbO}_{2.8}\text{N}$, que implica la existencia de vacantes aniónicas. En la figura 4.11 se presentan los difractogramas de rayos X

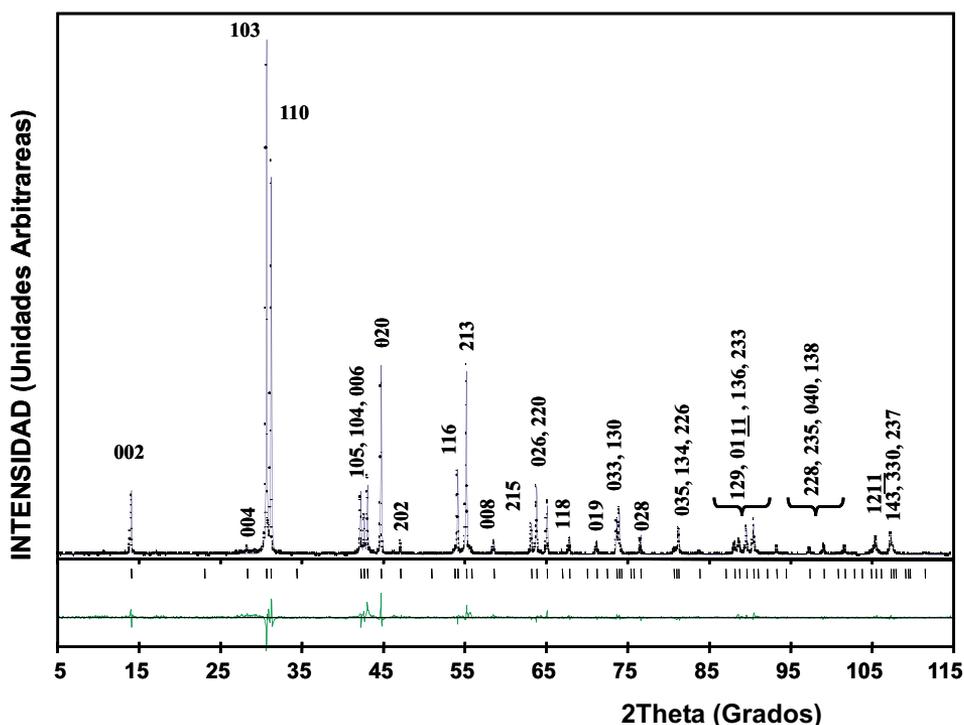


Figura 4.11. Diagramas de difracción de rayos X observado y calculado para la fase $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3+x}\text{N}_{1-x}$.

observado y calculado, y los resultados del mejor ajuste se detallan en la tabla 4.2. Se afinaron los factores de ocupación de los átomos de oxígeno en las dos posiciones, lo que condujo a situar las vacantes de oxígeno en la posición ecuatorial (4c). Sin embargo, este resultado es poco significativo teniendo en cuenta las limitaciones del método mencionadas anteriormente. En la figura 4.12 se presenta el modelo estructural obtenido.

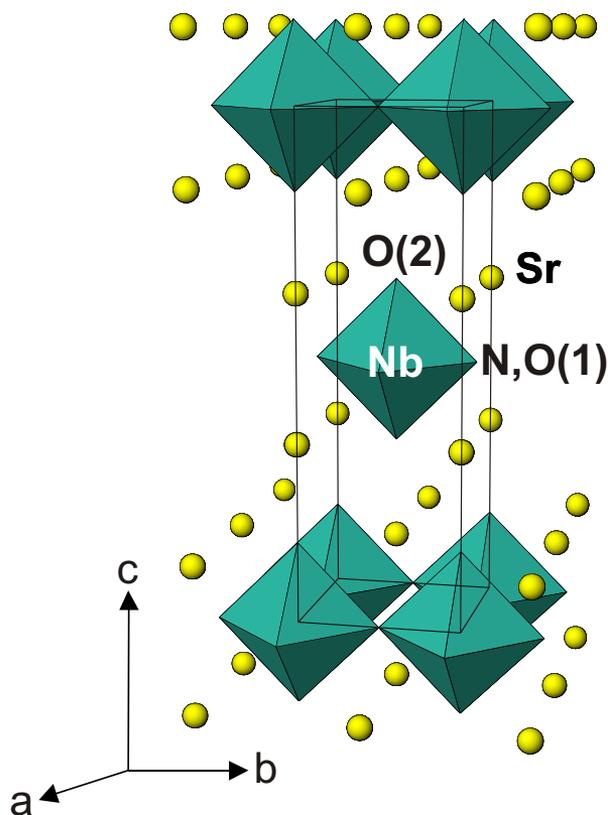


Figura 4.12. Modelo estructural para el término $n=1$ de la familia $(\text{SrO})(\text{SrNbO}_{2+x}\text{N}_{1-x})_n$.

Los datos de difracción de neutrones se adquirieron sobre una muestra de tres gramos según las condiciones experimentales detalladas en el apartado 2.3. Los diagramas de difracción de neutrones observado y calculado se presentan en la figura 4.13. En la tabla 4.3 se detallan los resultados obtenidos para el mejor ajuste por el método de Rietveld.