

## Capítulo 5

# Síntesis y caracterización del compuesto $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$ , y de la fase homóloga de tántalo, $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$

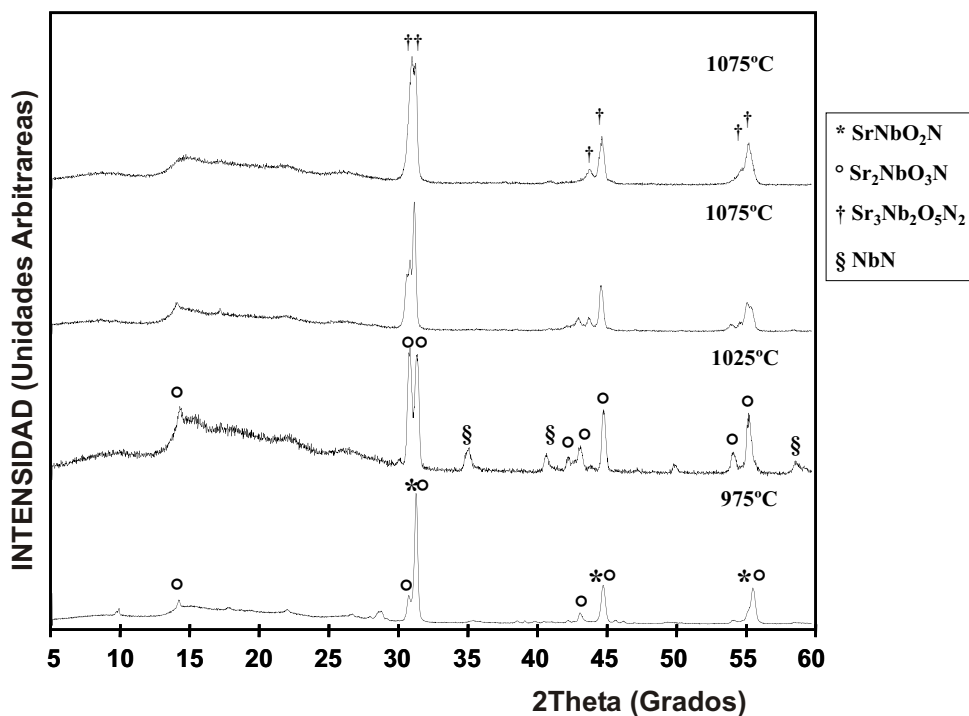
### 5.1. Síntesis

La fase  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$  se preparó a partir de una mezcla homogénea de carbonato de estroncio y óxido de niobio (V) en relación molar 3:1 ( $\text{SrCO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Se utilizaron las cantidades de reactivos necesarias para obtener un gramo de muestra.

Para aislar la fase fueron necesarios varios ciclos térmicos de 10 h a 52 h en un flujo constante de amoníaco de  $180 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a una temperatura entre  $925 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ , con molienda y compactación de la muestra entre los distintos ciclos y evitando al máximo el contacto con el aire. En la figura 5.1 se presentan los difractogramas de rayos X en polvo más significativos obtenidos en diferentes etapas de la síntesis de esta fase, de color marrón.

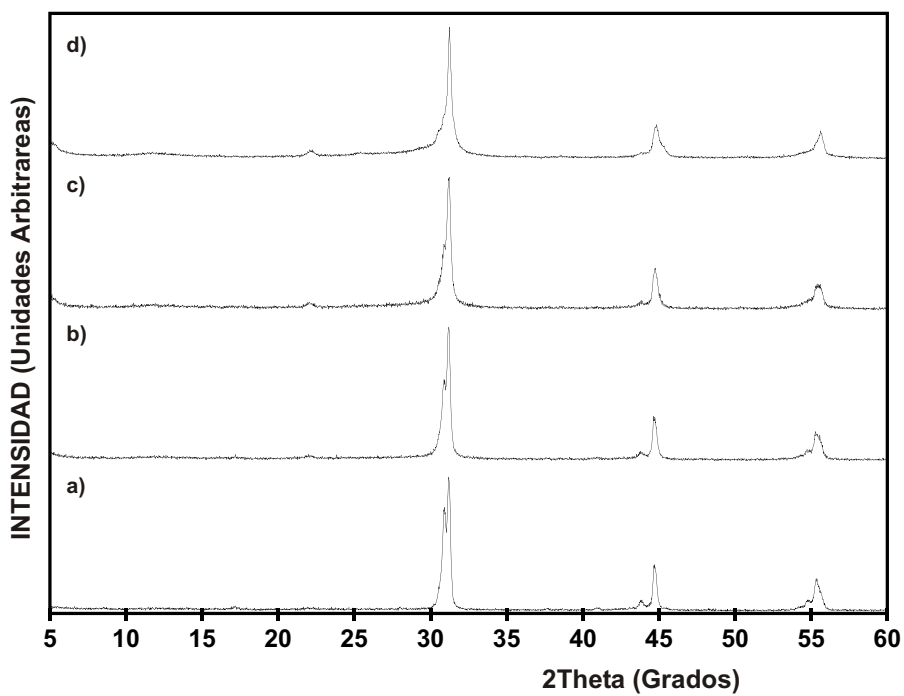
A  $925 \text{ }^\circ\text{C}$  se observa la formación de la perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  como fase mayoritaria y el inicio de formación de la fase  $n=1$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbO}_3\text{N}$ . Después del tratamiento a  $1025 \text{ }^\circ\text{C}$  se observa como fase mayoritaria el compuesto  $n=1$  que coexiste con el

nitruro de niobio. Ambas fases reaccionan para formar la fase  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$  a  $1075^\circ\text{C}$ . El mecanismo de formación de estas fases procede pues por etapas sucesivas de formación de edificios cristalinos de complejidad creciente.



**Figura 5.1.** Difractogramas de rayos X en polvo correspondientes a diferentes etapas de la síntesis de  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$ .

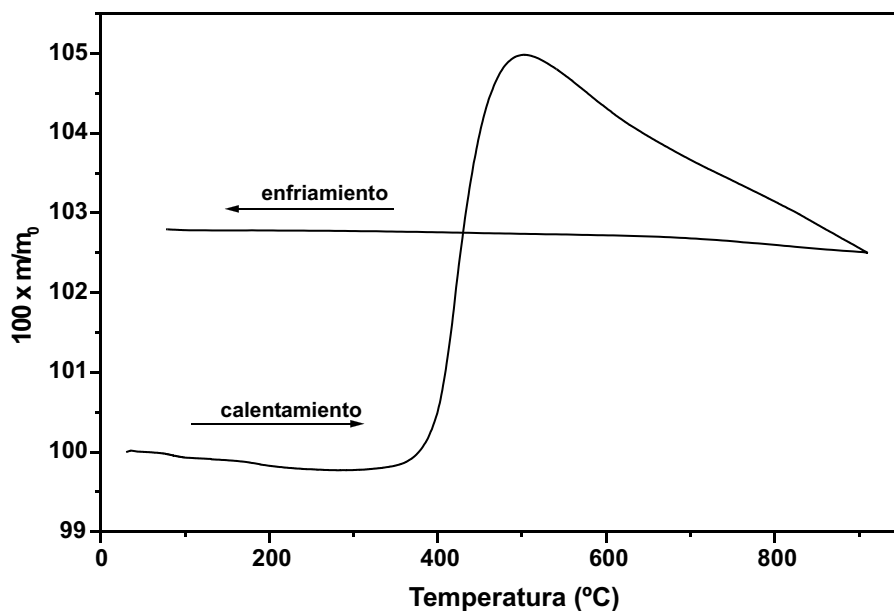
La fase  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$  es inestable en presencia del agua y oxígeno atmosféricos. En la figura 5.2 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de polvo obtenidos para distintos tiempos de exposición de la muestra en aire. Al aumentar el tiempo de contacto con el aire se observa la desaparición progresiva de los picos de superestructura correspondientes a la fase  $n=2$  y la formación de la fase perovskita  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  (Fig. 5.2d), que constituye el producto final de descomposición. Cabe indicar que podrían coexistir otras fases, como el hidróxido de estroncio hidratado que no se detectan en estos difractogramas.



**Figura 5.2.** Descomposición de la fase  $n=2$  para diferentes tiempos de exposición en aire: a) 1 día; b) 1 semana; c) 1 mes; d) 2 meses.

## 5.2. Determinación de la estequiometría. Análisis térmico

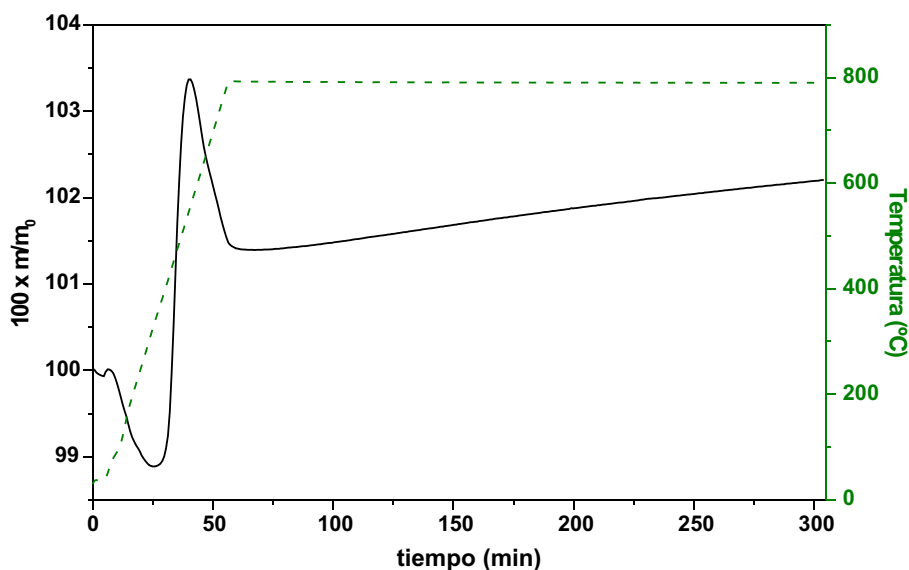
El análisis elemental realizado para tres fracciones de la muestra proporcionó una concentración de nitrógeno del 4.73(2) %. El contenido teórico de nitrógeno para una composición  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{N}_2$  es del 5 %.



**Figura 5.3.** Análisis termogravimétrico de la fase  $n=2$  en atmósfera de oxígeno en condiciones dinámicas:  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ; enfriamiento a  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Los resultados de los análisis térmico gravimétricos en atmósfera de oxígeno se presentan en las figuras 5.3 y 5.4, realizados en condiciones no isotermas y a temperatura constante respectivamente. La evolución del peso con la temperatura observada en condiciones no isotermas es similar al comportamiento de la fase  $n=1$ . El máximo alrededor de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a la formación del oxinitruro intermedio de fórmula general  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_8\text{N}_x$  [199], que evoluciona a más alta temperatura para dar lugar al óxido mixto  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ .

El tratamiento isoterma se realizó a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , una vez iniciada la descomposición del compuesto intermedio. La estequiometría de oxígeno de la fase  $n=2$  que resulta



**Figura 5.4.** Análisis termogravimétrico de la fase  $n=2$  en atmósfera de oxígeno en condiciones isotermas. Condiciones del experimento: calentamiento a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  y temperatura constante durante 700 min, seguido de enfriamiento a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

de la variación de peso de este termograma (Fig. 5.4) es  $\text{Sr}_3\text{Nb}_2\text{O}_{4.7}\text{N}_2$ , lo que implica, al igual que la obtenida para la fase  $n=1$  por este procedimiento, la existencia de vacantes aniónicas.

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

El grupo espacial y los parámetros de celda se determinaron a partir del estudio de difracción de electrones. En la figura 5.5 se muestran las microfotografías realizadas a lo largo de los principales ejes de zona cristalográficos. La indexación de las reflexiones en estos planos y en otros obtenidos girando alrededor de los tres ejes cristalográficos permitió estimar los parámetros de celda  $a=4.0\text{ \AA}$  y  $c=20.7\text{ \AA}$ . Las condiciones de reflexión observadas son las mismas que para la fase  $\text{Sr}_2\text{NbO}_{3.28}\text{N}_{0.72}$  ( $hkl$ ,  $h+k+l=2n$ ;  $h00$ ,  $h=2n$ ;  $0k0$ ,  $k=2n$ ;  $00l$ ,  $l=2n$ ;  $hk0$ ,  $h+k=2n$ ;  $0kl$ ,  $k+l=2n$ , y  $h0l$ ,  $h+l=n$ ), que son consistentes con el grupo espacial tetragonal  $I4/mmm$ .

El análisis de XEDS de este cristal proporcionó una relación de concentraciones  $C_{\text{Sr}}/C_{\text{Nb}}$  1.60(11), consistente con el valor esperado (1.50) para una estequiometría