

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Evidencias de descomposición en
multiferroicos $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ antes
de PIA**

Evidence of decomposition in $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$
Multiferroics before PIA



Autora:

Eva González Correa

Tutorizado por:

María Cristina González Silgo
Manuel Eulalio Torres Betancort

2020 - 2021

Abstract

In this work we present the study of rare earth molybdates RE=(Eu, Tb and Ho) with formula RE₂(MoO₄)₃. Under ambient conditions, Eu- and Tb-containing compounds can be found in the phases α and β' , while holmium-containing can be found in the phase γ and β' under these conditions. In the study of the β' -Tb₂(MoO₄)₃ compression by the CCDD group, the hypothesis of a transition to a new phase, called the phase δ , was considered. Subsequently, in the study of Y₂(MoO₄)₃ synthesised under unconventional conditions, non-stoichiometric oxide and molybdate phases with diffractograms very similar to those of the phase δ were obtained.

This opened the door to another possible hypothesis about the $\beta' \rightarrow \delta$ transition, that it was a decomposition induced by high pressure. For its verification, the synthesis of the named compounds was carried out, modifying the solid state synthesis, applying a pressure of 0.66 GPa for compacting powder samples and increasing or decreasing the synthesis temperature, which was different for each case.

We carry out a study of the crystalline structures of the most relevant phases involved: chelite- α , β - β' and γ . Additionally, symmetry relationships provide clarity in understanding the phase transitions.

A routine diffractogram was performed for each compound synthesised by using the X-ray diffractometer available at SIDIX (X-ray Facility of the La Laguna University). Diffraction data collected under pressure were provided by the CCDD (group with which the supervisors of this work are researching). Note that, in addition to the β' -Tb₂(MoO₄)₃ data, β' -phase of Ho and Eu molybdates data were also available.

Using the ICSD database we simulated the different phases that would be expected to be found, and with which a visual identification of the phases was performed. Applying the Le Bail refinement method, the intensities of the full profile were refined as a verification of the existence of the expected phases.

The synthesis of europium molybdate was carried out at 500°C, 550°C and 600°C. After the analysis and refinements, different mixtures of phases with structural types Sm₂O₃, MoO₃, Eu₄Mo₇O₂₇, Eu₂Mo₄O₁₅ and the phase α -Eu₂(MoO₄)₃ were detected. Furthermore, by analysing the pure β' -Eu₂(MoO₄)₃ phase under pressure, it was observed that around 2.23 GPa a phase transition occurs, interpreted as a decomposition into the β' , Eu₂O₃ and Eu₂Mo₄O₁₅ phases, while at 5 GPa an amorphisation undergoes.

Holmium oxide, β' -Ho₂(MoO₄)₃, nonstoichiometric Y₂Mo₄O₁₅ phases were identified for the holmium molybdated synthesised at 600°C. Under pressure, as in the case of the europium molybdate, a phase transition occurs around 2.3 GPa in which the β' -phase, the europium oxide and the Y₂Mo₄O₁₅ phase are involved and the non-reversible amorphous phase starts at around 5 GPa.

In these cases as well as the one studied by the CCDD group on Tb molybdate, when the decompression is carried out, the initial β' -RE₂(MoO₄)₃ phase is not completely recovered, so the phase transition is not reversible, which leads us to think that it is a decomposition induced by pressure.

In addition to the experimental work and the analysis and discussion of the results, we would like to highlight the literature review carried out, which is a very important part of this dissertation. On the one hand, the research was contextualised, its interest was explained and an exhaustive description of the crystal structures of the materials studied was made. It was also necessary to: 1) review and introduce some crystallographic terms that were later used in the description of these structures. 2) Describe the experimental techniques used, reviewing their physical foundations. 3) Explain the tools used in the analysis of the data. Therefore, the work was structured as follows:

Chapter 1. Introduction. This is divided into three sections: the state of the art, the motivations and how the work was organised.

Chapter 2. Crystallographic basis for the description of polymorphs with formula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$. In the first section we explain concepts about crystal structures and symmetry relations: direct lattice and symmetry, point and space groups and group-subgroup relations. In the second section we describe the crystal structures of the $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ family of compounds: the α , β' , γ and other non-stoichiometric phases.

Chapter 3. Experimental preparation and diffraction. Here we explain how compounds are prepared by solid state synthesis, giving details of the material, the equipment, the stoichiometric calculations and the solid state reaction. The second section is devoted to X-ray diffraction by powder samples. Diffraction concepts are introduced, the operation of powder diffractometers is explained and measurement conditions at the SIDIX and DIAMOND synchrotron are given.

Chapter 4. Analysis of results and conclusions. The first section explains the procedure followed for the identification of the phases, using databases, CIF files and simulating the possible phases. The second section explains the refinement by the Le Bail method. In the third section, the diffractograms measured in SIDIX (phase identification and refinement) are analysed and discussed. In the fourth section, the diffractograms measured in DIAMOND (phase identification and refinement) are analysed and discussed. In the fifth section the conclusions are developed and in the sixth section the possible continuation of this TFG is proposed.

Índice general

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
1 Introducción	1
1.1 Estado del Arte	1
1.2 Motivaciones	3
1.3 Organización del Trabajo	4
2 Bases cristalográficas para la descripción de polimorfos con fórmula: $RE_2(MoO_4)_3$.	5
2.1 Estructuras Cristalinas y Relaciones de Simetría	5
2.1.1 Red Directa y Simetría	5
2.1.2 Grupos Puntuales y Grupos Espaciales	6
2.1.3 Relaciones Grupo-Subgrupo	7
2.2 Estructuras Cristalinas en las Familia de los Molibdatos con fórmula $RE_2(MoO_4)_3$	9
2.2.1 Fase α	9
2.2.2 Fase β'	11
2.2.3 Fase γ	13
2.2.4 Otras fases no estequiométricas	14
3 Preparación experimental y difracción	15
3.1 Preparación de los compuestos. Síntesis de estado sólido	15
3.1.1 Material y equipamiento utilizado	15
3.1.2 Cálculos estequiométricos	17
3.1.3 Reacción de estado sólido	18
3.2 Difracción de Rayos X y Muestras Policristalinas	19
3.2.1 Difracción de muestras policristalinas	19
3.2.2 Difractómetros de polvo	21
3.2.3 Medidas en el SIDIX en condiciones ambientales	22
3.2.4 Medidas en DIAMOND bajo presión	24
4 Análisis de Resultados y Conclusiones	26
4.1 Procedimiento para la identificación de fases	26

4.1.1	Bases de Datos	26
4.1.2	Ficheros CIF y simulación de fases	27
4.2	Procedimiento del refinamiento Le Bail	28
4.3	Análisis y discusión de los difractogramas medidos en SIDIX	30
4.3.1	Identificación de fases	30
4.3.2	Refinamiento	32
4.4	Análisis y discusión de los difractogramas medidos en DIAMOND	34
4.4.1	Identificación de fases	34
4.4.2	Refinamiento	36
4.5	Conclusiones	38
4.6	Trabajo futuro	38
	Referencias	43

Índice de figuras

2.1	Diagrama de progresión en el que se plasma la reducción de la simetría	8
2.2	Estructura de la chelita (CaWO_4) a la izq. y de la fase $\alpha\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la dcha desde diferentes vistas.	10
2.3	Relación parámetros de red de la fase α y la chelita	11
2.4	Estructura de la fase $\beta\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la izq. y de la fase $\beta'\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la dcha desde diferentes vistas.	12
2.5	Relación parámetros de red de la fase β y β'	13
2.6	Estructuras fase $\gamma\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ desde distintas vistas.	14
3.1	Balanza Sartorius ED 1245, mortero de ágata, prensa hidráulica, molde ICL 13 mm y hornos	16
3.2	Ciclo de temperaturas utilizadas en el proceso de precalcinado.	18
3.3	Tratamientos térmicos aplicados en la síntesis de estado sólido para los distintos molibdatos de tierras raras sintetizados.	19
3.4	Representación de la Ley de Bragg	20
3.5	Esquemas de las geometrías Debye-Scherrer y Bragg-Brentano	22
3.6	Difractómetro Empyrean de Malvern Panalytical.	23
3.7	Tipos de portamuestras	23
3.8	Difractómetro de polvo en la línea de luz I15 de DIAMOND	25
4.1	Difractogramas de molibdatos de holmio en distintas fases	30
4.2	Difractogramas de molibdatos de terbio en distintas fases.	31
4.3	Difractogramas de molibdatos de europio en distintas fases.	31
4.4	Refinamientos de los difractogramas SIDIX de los compuestos con europio a 500°C en (a), 550°C en (b) y 600°C en (c); y de los compuestos con holmio a 600°C en (d).	33
4.5	Difractogramas DIAMOND bajo presión de la fase $\beta'\text{-Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$: en (a) 1ª compresión, en (b) 2ª compresión y en (c) 2ª descompresión	35
4.6	Difractogramas de la 1ª compresión de la fase $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	36
4.7	Refinamientos de los difractogramas a presiones seleccionadas de la fase $\beta'\text{-Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$	37
4.8	Refinamientos de los difractogramas a presiones seleccionadas de la fase $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	37

Índice de tablas

3.1	Masa de cada reactivo para obtener 1.5 (g) de $RE_2(MoO_4)_3$	18
3.2	Presiones experimentales para diferentes ejecuciones de las fases β' del $Eu_2(MoO_4)_3$, $Tb_2(MoO_4)_3$ y $Ho_2(MoO_4)_3$	25
4.1	Datos cristalográficos de tipos de estructurales de la base de datos ICSD	27

Capítulo 1

Introducción

Summary of the Chapter 1

The phase β' of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ is probably the most known multiferroic material that exhibits ferroelectricity and ferroelasticity at room conditions with a complex phase diagram of temperature-pressure. In this chapter, we will revise the more important applications of these family of compounds (β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ with $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ and Ho) and, in particular, its study under pressure. Amorphization for this class of compounds firstly was observed in β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and, more recently, intermediate phases before this amorphization has been found. In particular, at around 2 GPa a new phase has been detected, the so-called δ -phase, however, its crystal structure is still unknown. To shed more light on these phase transitions it is necessary to have a good understanding of the crystal structure of the phases in which this family of compounds crystallises.

1.1. Estado del Arte

La serie de los molibdatos de tierras raras con fórmula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ (RE del inglés rare earths) presenta polimorfismos, cristalizan en distintos grupos dependiendo del radio del ion lantánido, de las condiciones de síntesis, cambio de temperaturas [1] o presión [2]. La variedad de estructuras cristalinas que presentan las RE las hace apropiadas para su estudio y desarrollo de conceptos en transición de fase y procesos de amorfización en condiciones de alta presión, PIA (Pressure induced amorphization).

Los primeros molibdatos de RE con esta estequiometría fueron sintetizados por Hitchcock en 1895 [3], concretamente los molibdatos de praseodimio y neodimio. Sin embargo no fue hasta 1966 cuando Borchardt [4] preparó el $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ y descubrió que se trataba de un material ferroeléctrico, cuya fase ferroeléctrica (fase β') tiene grupo espacial $\text{Pba}2$ con una duplicación en la celda unidad respecto a los parámetros de simetría original $\text{P}42_1\text{m}$, correspondiente a la fase paraeléctrica (fase β), estable para temperaturas superiores a 160 °C [5, 6]. Este fue estudiado exhaustivamente como ejemplo de compuestos ferroelectricos-ferroelásticos por Axe & Shirane [7] y Dvorak en 1971 [8], dando lugar a la serie de materiales llamados "ferroicos improprios", ya que la polarización espontánea no es el parámetro de orden primario, y los "multiferroicos", ya que admiten más de una propiedad ferroica [9].

De todas sus propiedades físicas recogidas por Keve *et al.* [10] la más explotada es la no posesión de centro de simetría, dando lugar a propiedades no lineales en piezoeléctricos y dispositivos electroópticos [11, 12]. En particular, los cristales de β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Nd}^{3+}$ son materiales no lineales muy atractivos para la creación de duplicadores de frecuencia láser y cambiadores Raman [13].

Recientemente se ha estudiado el origen estructural del cristal β' -Gd₂(MoO₄)₃ de baja densidad [14]. También se ha realizado la caracterización eléctrica de la fase β' -LaEr(MoO₄)₃ mediante ciclo de histéresis, espectroscopia de impedancias y análisis termogravimétrico [15].

Aproximadamente, a temperaturas de sinterización inferiores a 1000K la fase termodinámicamente estable de la familia de los molibdatos de tierras raras con radios iónicos intermedios (Nd-Er) es la fase α , un tipo de chelita modulada, con grupo espacial C2/c [16]. Cuando la muestra se prepara por crecimiento cristalino a partir de la fusión o mediante estado sólido a alta temperatura, se obtienen molibdatos de tierras raras en la fase β' metaestable. La transición a la fase α al enfriarse se ve frustrada debido a la baja movilidad de los cationes metálicos y a un gran efecto de volumen en la transición, debido a que la densidad de la fase α es aproximadamente un 20% mayor que la de la fase β . Brixner también inició varios estudios de alta presión en la fase β' porque, debido a su estructura más abierta (que la fase α), permite más cambios estructurales bajo altas presiones. En este estudio se encontró que tras someter la fase β' a altas presiones y a altas temperaturas (3.0 GPa y 828 K) se obtuvo la fase α . En cambio, cuando se le aplicó altas presiones y temperaturas inferiores a 673 K se transformó a una fase amorfa [17].

Desde entonces, se llevaron a cabo una gran cantidad de estudios sobre el Gd₂(MoO₄)₃ y otros molibdatos de RE isoestructurales para intentar comprender los mecanismos que conducen a la amorfización. La amorfización del β' -Tb₂(MoO₄)₃ fue estudiada *in situ* usando la dispersión Raman [18]. El estudio Raman mostró que la amorfización de la β' -Tb₂(MoO₄)₃ está precedida por una transformación de fase polimórfica a presiones inferiores a 2 GPa. Para presiones superiores a 2.3 GPa, la denominada fase δ alcanzó la amorfización inducida por presión (PIA), concretamente a 6.6 GPa.

Otro estudio de difracción de rayos X sobre molibdatos isoestructurales de Sm, Eu y Gd confirmó una transición de fase polimórfica similar, y su amorfización a presiones moderadas de 2-5 GPa [19]. Se identificaron otras seis transformaciones inducidas por presión, incluyendo la transición a la fase δ , usando la fluorescencia espectroscópica de iones de Eu³⁺ en el compuesto β' -Eu₂(MoO₄)₃ [20]. Los mecanismos más relevantes propuestos para estas transformaciones polimórficas y la amorfización, estudiados mediante cálculos *ab initio* además de espectroscopia de Raman y difracción de rayos X, se relacionaron con una distorsión progresiva del tetraedro MoO₄, seguida por los cambios de coordinación de los átomos de Mo [21].

Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados, la fase δ no ha sido caracterizada y su reversibilidad debe ser revisada. Por otro lado, entre los diferentes mecanismos de PIA, la descomposición química de un molibdato de tierra rara en sus dos componentes RE₂O₃ y MoO₃ se ve favorecida por el hecho de que la suma de los volúmenes de ambos óxidos, en la proporción adecuada, es menor que el del correspondiente molibdato producto de la reacción. Para otros compuestos relacionados, la PIA se explica también desde un punto de vista alternativo: una posible descomposición en sus óxidos metálicos, como en el Zr₂(WO₄)₄ [22] y en el γ -Sc₂(MoO₄)₃ [23], incluso en otros molibdatos con estequiometría diferentes (i.e. Sc₂Mo₂O₉). Finalmente, se puede proponer un nuevo mecanismo para la amorfización por reordenamiento de

vacantes catiónicas mediante defectos sistemáticos [24] ya que la fase β' se puede describir con la formula $RE_2(\text{vacante})_2(\text{MoO}_4)_3$ donde *vacante* son vacantes, como en las chelitas moduladas [25].

1.2. Motivaciones

El principal objetivo de este trabajo es completar el estudio *in situ* del proceso de amorfización inducida por presión, por difracción de rayos X en muestras policristalinas con fase β' . El equipo de investigación CCDD (Crecimiento, Caracterización y Difracción de materiales Dieléctricos) ha decidido visitar los experimentos de alta presión realizados de molibdatos de europio y terbio con fase β' dado que los trabajos que se han llevado a cabo no han sido totalmente concluyentes, añadiendo el estudio de la misma fase β' del molibdato de holmio, que nunca ha sido estudiado aplicando alta presión. Mientras el $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ y el $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ pueden encontrarse en condiciones ambientales en la fase α y la fase β' , el $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ es estable en la fase γ , típica para molibdatos con radio iónico más pequeño (desde el Ho al Lu) y que muestran expansión térmica negativa [26]. Sabemos que, en este compuesto, las fases γ y β' coexisten en un amplio rango de temperaturas [27] y la fase α no se ha encontrado nunca. Esto puede aportar una nueva componente al estudio que nos proponemos.

Por otra parte, durante la síntesis de compuesto β' - $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ por un miembro del grupo CCDD aparecieron las fases mezcladas de otro molibdato no estequiométrico la fase $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ y óxido de itrio. La forma en que aparecían los picos de difracción juntos con los de la fase β' , mayoritaria, nos hizo pensar en que se había conseguido una nueva fase similar a la posible fase δ que había descrito el grupo para el $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ [25]. Esto planteó la posibilidad de que se produjera una descomposición al someter estas fases a alta presión, dado que también se unía el hecho de que las pastillas de polvo cristalino que se utilizaron para la síntesis de estado sólido se habían sometido a mayor presión de la habitual.

Hemos querido reproducir una síntesis similar para los molibdatos de europio, terbio y holmio, para conseguir esta mezcla de fases e identificarlas. De esta forma trabajaríamos en el laboratorio y podríamos realizar experimentos de difracción en el SIDIX (Servicio Integrado de Difracción de Rayos X) del SEGAI (Servicios Generales de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de La Laguna. No es posible realizar experimentos de alta presión en muestras policristalinas en la ULL con la calidad de datos suficiente para poder realizar la investigación que se propone. Sin embargo, el estudio preliminar ayudaría a identificar fases de experimentos realizados en grandes instalaciones. Aprovecharemos los datos obtenidos para los molibdatos de Eu, Tb y Ho, en dos experimentos de alta presión realizados en el sincrotrón DIAMOND emplazado en Oxford, Reino Unido. Algunos de estos datos ya han sido analizados por el grupo CCDD pero conviene revisarlos con el fin de identificar nuevas fases basándonos en las que se han encontrado al realizar la síntesis con diferentes tratamientos en el laboratorio.

En un principio, se habían considerado dos escenarios, o mezcla de ellos, para

explicar el proceso de amorfización en estos compuestos sin resultados concluyentes:

1. Una transición de fase polimórfica con deformaciones en las unidades poliédricas.
2. Un reordenamiento de vacantes formando fases moduladas.

Con este trabajo, pretendemos explorar un nuevo mecanismo: la descomposición de los compuestos β' -RE₂(MoO₄)₃ en los óxidos metálicos que lo formaron u otros molibdatos no estequiométricos, al ser sometidos a alta presión.

1.3. Organización del Trabajo

Estructuramos el documento en cuatro capítulos. En este primer capítulo hemos situado el estado del arte de forma general, y se explican los objetivos y motivaciones que nos han llevado a realizar este trabajo. En el segundo capítulo, en la primera sección, se tratarán los conceptos de cristalografía necesarios para introducir las relaciones de simetría y las transiciones de fase en sólidos cristalinos. De esta forma, en la segunda sección de este capítulo podemos describir las estructuras cristalinas de las fases que vamos a estudiar en la familia RE₂(MoO₄)₃ para compararlas. Además resaltaremos su actual interés destacando las propiedades que tienen que ver con su estructura cristalina.

En el tercer capítulo, dedicado a la parte experimental, en la sección 3.1 explicaremos la preparación de las muestras y el equipo empleado, haciendo especial hincapié en las ventajas de la síntesis de estado sólido (método cerámico). La sección 3.2 tratará sobre la difracción de Rayos X, tanto de sus principios como de la aplicación en muestras policristalinas, además de una descripción del equipamiento utilizado y de las condiciones experimentales utilizadas en las medidas.

En el cuarto capítulo, nos centramos en el análisis de datos y discusión de resultados. Antes de esto explicamos el proceso para la identificación de fases, haciendo uso de la base de datos y simulación de difractogramas, e introducimos los principios del refinamiento Le Bail aplicado a los difractogramas experimentales. En las secciones 4.3 y 4.4 se realiza la identificación de fases y refinamiento de los difractogramas realizados en el SIDIX y DIAMOND respectivamente. Finalmente, en las dos últimas secciones de este capítulo se desarrollan las conclusiones junto con las posibilidades de continuar la investigación en el futuro.

Capítulo 2

Bases cristalográficas para la descripción de polimorfos con fórmula: $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Summary of the Chapter 2

In order to perform a better description of the main phases with formula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$, we will review some basic concepts in crystallography: direct lattice, crystal systems, crystal classes and space groups. As well, we have described of the structural transitions in these compounds and the relation between them; for that, we will introduce briefly the group-subgroup relationships in crystallography. Following, the crystal structure of the phases: scheelite- α , β - β' and γ of this family of molybdates will be described and compared through detailed figures. Finally, we will explain the possible apparition of new non stoichiometric phases of molybdates during the synthesis, most of them with crystalline structures and properties very little known.

2.1. Estructuras Cristalinas y Relaciones de Simetría

2.1.1. Red Directa y Simetría

Los sólidos cristalinos poseen una estructura ordenada y periódica en el espacio tridimensional, que junto a una red cristalina tridimensional se obtiene la llamada estructura cristalina. A cada uno de los puntos de la red se le denomina puntos reticulares con vector posición \mathbf{r} .

Para describir un sólido cristalino basta con conocer la estructura de la celda unidad, es decir, la porción más pequeña que contiene las propiedades geométricas. Esta es un paralelepípedo definido por los valores de sus aristas \mathbf{a} , \mathbf{b} , y \mathbf{c} (parámetros de red) los cuales son vectores no coplanares (pertenecen a planos distintos), y los ángulos entre aristas α , β y γ . El volumen de la celda unitaria será el triple producto escalar $V = [\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}] = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$. La celda unidad contiene toda la simetría de la red cristalina, con lo que el medio cristalino, al ser periódico es simétrico y todas sus propiedades derivan de esta característica. [28].

A aquellas celdas que contiene un único punto de la red se le denominan celdas primitivas, y no primitivas o múltiples a las que contienen mas de un punto de la red directa. Estas últimas se utilizan para describir redes que contienen puntos de red en posiciones centradas (caras y cuerpo) de la celda unidad, llamadas redes centradas.

Una operación de simetría es una isometría, es decir, una transformación en la que dos objetos o configuraciones se hacen coincidir. Esta puede ser representada por una matriz, donde el valor de sus elementos dependen de la clase y orientación de los correspondientes elementos de simetría con respecto al sistema base y de la elección de la red. De hecho, en el espacio directo una operación de simetría A transforma un vector \mathbf{r} en otro \mathbf{r}' , $\mathbf{r}' = A\mathbf{r}$, donde estos son una matriz fila y una columna cuyos elementos vienen dados por las componentes de los dos vectores.

Las operaciones de simetría se pueden dividir en dos tipos. Un primer tipo en el que se relacionan objetos congruentes, que pueden transformarse en otras figuras mediante: traslaciones, rotaciones y rotaciones helicoidales. Y un segundo tipo donde se relacionan objetos enantiomorfos, es decir, cuenta con un orden inverso, como si se tratase de un espejo. A este grupo pertenecen las inversiones, reflexiones, rotoinversiones y reflexiones con traslación.

2.1.2. Grupos Puntuales y Grupos Espaciales

Los grupos puntuales cristalográficos o clases cristalinas son grupos matemáticos compuesto por las operaciones de simetría que dejan al menos un punto invariante y la estructura del cristal, aparentemente sin cambiar. Estas operaciones de simetría incluyen: reflexión, inversión, rotación propia y rotación impropia. Entonces, los elementos del grupo serán: el centro de inversión, ejes de rotación propios o impropios, planos de reflexión y centro de simetría.

En los cristales, los grupos puntuales han de cumplir con la periodicidad del mismo. Por tanto solo son posibles 32 clases cristalinas o grupos puntuales. Dos grupos puntuales pertenecen al mismo sistema cristalino si la red utilizada para describir el cristal es la misma. Dependiendo de los parámetros de red y ángulos entre ejes del paralelepípedo de la celda unidad, se diferencian siete **sistemas cristalinos**: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico. El sistema cristalino de un cristal está determinado por su grupo puntual, pero no siempre por su red.

Cuando un sistema cristalino se combina con los diferentes tipos de redes se obtienen todas las posibles redes espaciales, que describen la disposición geométrica de los puntos reticulares y, por tanto, la simetría traslacional del cristal. En tres dimensiones hay 14 redes de Bravais que se diferencian por su diferente simetría traslacional y clasifican por sistemas cristalinos (sistemas de red). Todos los materiales cristalinos conocidos hasta ahora (sin incluir los cristales aperiódicos [29]) tienen alguna de estas disposiciones de los puntos reticulares.

Los grupos espaciales en tres dimensiones se construyen mediante la combinación de las 32 clases cristalinas y las 14 redes de Bravais. Entonces, en cada grupo espacial se combinan la simetría traslacional de la celda unidad, las operaciones de simetría del grupo y las operaciones de simetría traslacional. La simetría traslacional presenta: *traslaciones puras*, mueve un punto a lo largo de un vector; *ejes helicoidales*, rota un punto alrededor de un eje a la vez que lo traslada paralelo a dicho eje; *planos de deslizamiento*, los cuales reflejan un punto a través de un plano mientras lo trasladan de forma paralela a dicho plano.

La combinación de todas estas operaciones de simetría (puntuales y traslacionales) resultan en un total de 230 grupos espaciales únicos que describen todas las posibles simetrías que puede tener un cristal. Conocido el grupo espacial, el contenido del cristal queda completamente descrito por una parte de la celda unidad denominada unidad asimétrica, pues el resto de los átomos de la celda se generan aplicando las operaciones de simetría apropiadas. La fórmula de acción de un elemento de simetría espacial es $\mathbf{r}' = A\mathbf{r} + T$ donde A es una matriz que proporciona los cambios de simetría y T es una matriz con la que un punto \mathbf{r} se traslada a un punto \mathbf{r}' . Las matrices A forman un grupo puntual que es la base del grupo espacial, y la red debe ser simétrica bajo el grupo puntual [30]. Destacamos las formas principales que hay de nombrar a los grupos espaciales:

1. **Número.** La IUCr¹ publica y asigna a todos los tipos de grupos espaciales un número de 1 a 230 de forma arbitraria excepto a los grupos con el mismo sistema cristalino, que tiene números consecutivos.
2. **Símbolo Internacional en la notación de Hermann-Mauguin.** Esta notación describe la red y algunos generadores del grupo. Su forma corta llamada el símbolo corto internacional consiste en un conjunto de cuatro símbolos: el primero describe el centrado de la red de Bravais (P, A, B, C, I, R o F)² y los siguientes tres describen la operación de simetría más prominente visible cuando se proyecta a lo largo de alguna de las direcciones de mayor simetría del cristal, denotando por orden: la simetría a lo largo del eje mayor, el eje que tenga importancia secundaria y la simetría en otra dirección. El sistema cristalino no aparece explícito, aunque es único para cada grupo espacial.
3. **La notación de Schönflies.** Se utilizan los símbolos de la correspondiente simetría puntual numerada por 1, 2, 3 (en el mismo orden que su número internacional) y se añade como un superíndice del símbolo de Schönflies del grupo puntual.

Las operaciones de simetría de un grupo espacial actúan sobre un átomo determinado en una posición cualquiera de la celda unidad generando un conjunto de átomos equivalentes. Las posiciones pueden ser generales o especiales y se distinguen por la letra Wyckoff. Las posiciones generales son cualesquiera dentro de la celda unidad, las especiales son las que descansan en los elementos de simetría. En este último caso la operación de simetría convierte al átomo en sí mismo.

2.1.3. Relaciones Grupo-Subgrupo

Con la estructura cristalina caracterizada por un grupo espacial se puede utilizar teoría de grupos para resolver problemas cristalográficos. Se trata de considerar cómo la simetría puede servir para determinar las relaciones que existen entre estructuras cristalinas y cómo derivar qué deformaciones estructurales causan que la

¹International Union of Crystallography

²P celda primitiva; A,B,C, centrada en las caras perpendiculares al eje a, al eje b y al eje c, respectivamente; I centrada en el cuerpo; R romboédrica; F centradas en todas las caras.

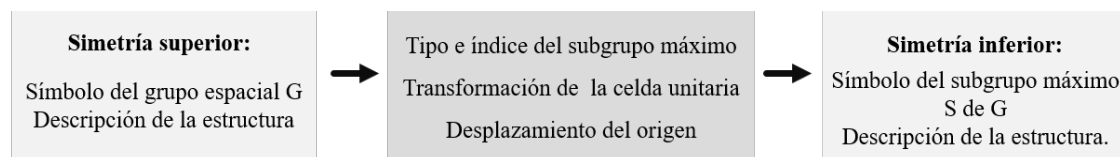


Figura 2.1: Diagrama de progresión en el que se plasma la reducción de la simetría

estructura con grupo G , mas simétrica, llegue a ser una estructura con menor simetría perteneciente a un subgrupo $S < G$. De modo que las relaciones Grupo-Subgrupo permiten comparar estructuras mediante sus simetrías [31].

En un material real se suele producir una reducción de simetría con respecto a la considerada idealmente. Puede deberse a los efectos direccionales que producen los enlaces covalentes o puentes de hidrógeno, las distorsiones debidas a los pares solitarios y al efecto Jahn-Teller y también a las transiciones de fase del tipo orden-desorden o de desplazamiento. Dicha reducción suele ser pequeña, solo un “paso” casi infinitesimal de la estructura idealmente considerada.

En estos casos, es probable que la estructura real tenga un subgrupo máximo M del grupo espacial con mayor simetría. Un subgrupo máximo M de G sería un subgrupo de G de tal forma que no existe otro subgrupo S de G tal que $M < S < G$ [31]. Por otro lado, es común que la estructura real tenga un grupo espacial S que no sea un subgrupo máximo de G . En tales casos, sería deseable encontrar el subgrupo máximo M tal que $S < M < G$. De esta forma iríamos reduciendo la simetría total en “pasos” más pequeños, siguiendo un diagrama de progresión como el que se dibuja en la figura 2.1.

Hay tres relaciones de grupo-subgrupo posibles [31]:

1. *Translationengleich* (t). El subgrupo S contiene todas las traslaciones del grupo G . La clase cristalina de S tiene una simetría menor que la de la clase cristalina de G . Se denomina i_t el índice de S en G .
2. *Klassengleich* (k). El subgrupo S y el grupo G pertenecen a la misma clase de cristal, pero con distinto tipo de grupo espacial. La clase cristalina de S tiene una simetría menor que la de la clase cristalina de G . Se denomina i_k el índice de S en G .
3. *Equivalentes* (símbolo e , o i para el caso de los isomorfos). En esta relación S y G pueden pertenecer al mismo grupo espacial pero no se mantiene la simetría puntual y de traslación respecto a G .

Como consecuencia, un subgrupo máximo siempre será un subgrupo- t o un subgrupo- k del grupo inicial. El índice de un subgrupo respecto de un grupo se define como $i = i_t \cdot i_k$. El índice klassengleich i_k coincide con el número por el que se multiplica la celda en el subgrupo, en el caso de celdas primitivas. El índice translationengleich i_t es igual a la relación de órdenes (relación entre el número de elementos de simetría) entre grupo y subgrupo. Para obtener el índice correcto en una relación grupo-subgrupo se debe conocer el número de fórmula unidad³ Z de dos estructuras

³Número de fórmulas químicas que hay en la celda unitaria.

cuyos grupos de simetría tengan una relación grupo-subgrupo [31].

$$i = i_L \cdot i_P = \frac{Z(S)}{Z(G)} \cdot \frac{|P(G)|}{|P(S)|} \quad (2.1)$$

Donde, i es el índice de la transformación; $|P(G)|$ y $|P(S)|$ son los órdenes de los grupos puntuales que corresponden a los grupos espaciales G y S respectivamente; $Z(G)$ y $Z(S)$ son los números de fórmula unidad de la celda primitiva de las dos estructuras con simetría en los grupos G y S respectivamente. Si $V(S)$ y $V(G)$ son volúmenes de las celdas primitivas de S y G, también podemos definir el índice i_L como:

$$i_L = \frac{V(S)}{V(G)} \quad (2.2)$$

2.2. Estructuras Cristalinas en las Familia de los Molibdatos con fórmula $RE_2(MoO_4)_3$

En esta sección describiremos las principales estructuras pertenecientes a las fases mas relevantes de la familia de los compuestos con fórmula $RE_2(MoO_4)_3$ con tierras raras desde el Sm al Ho. Estas fases son la α , β' , y γ , estable en condiciones ambiente. Son tres politipos⁴ distintos sin relación de simetría grupo-subgrupo, pero en cada uno de ellos existen tipos estructurales que si presentan relaciones de simetría.

2.2.1. Fase α

La serie de compuestos $RE_2(MoO_4)_3$ con RE desde el La al Dy cristaliza en dos tipos estructurales dentro del grupo de los politipos denominado chelita moduladas: como fase $La_2(MoO_4)_3$ para RE entre La y Nd; y como fase α - $Eu_2(WO_4)_3$ cuando RE está entre Sm y Dy. Estas dos estructuras son distintas porque el ordenamiento de la vacante es diferente. La vacante surge porque el número de tierras raras que se tiene es menor que átomos de Mo, particularmente, 2 átomos de tierra rara por cada tres átomos de molibdeno.

La estructura de la chelita ($CaWO_4$) pertenece al sistema cristalino tetragonal y posee el grupo espacial n° 88 con el símbolo de Hermann Mauguin $I4_1/a$, fórmula unidad $Z=4$ y tres átomos en la unidad asimétrica [33]. En esta estructura, los iones de calcio se rodean de un entorno poliédrico de átomos de oxígeno con número de coordinación igual a 8 y cuya posición en la celda unidad viene descrita por el símbolo de Wyckoff 4b que corresponde a una simetría puntual dada por el símbolo S_4 o $\bar{4}$ que es un eje de rotación-inversión cuaternario. El átomo de wolframio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro de forma que su posición en la celda unidad viene descrita por el sitio de Wyckoff 4a con la misma simetría puntual (S_4 o $\bar{4}$). En las figuras 2.2(a) y 2.2(c) se representan dos vistas de esta estructura. Cada

⁴caso especial de polimorfos, donde múltiples estructuras cristalinas de empaquetamiento compacto difieren en una sola dimensión [32]

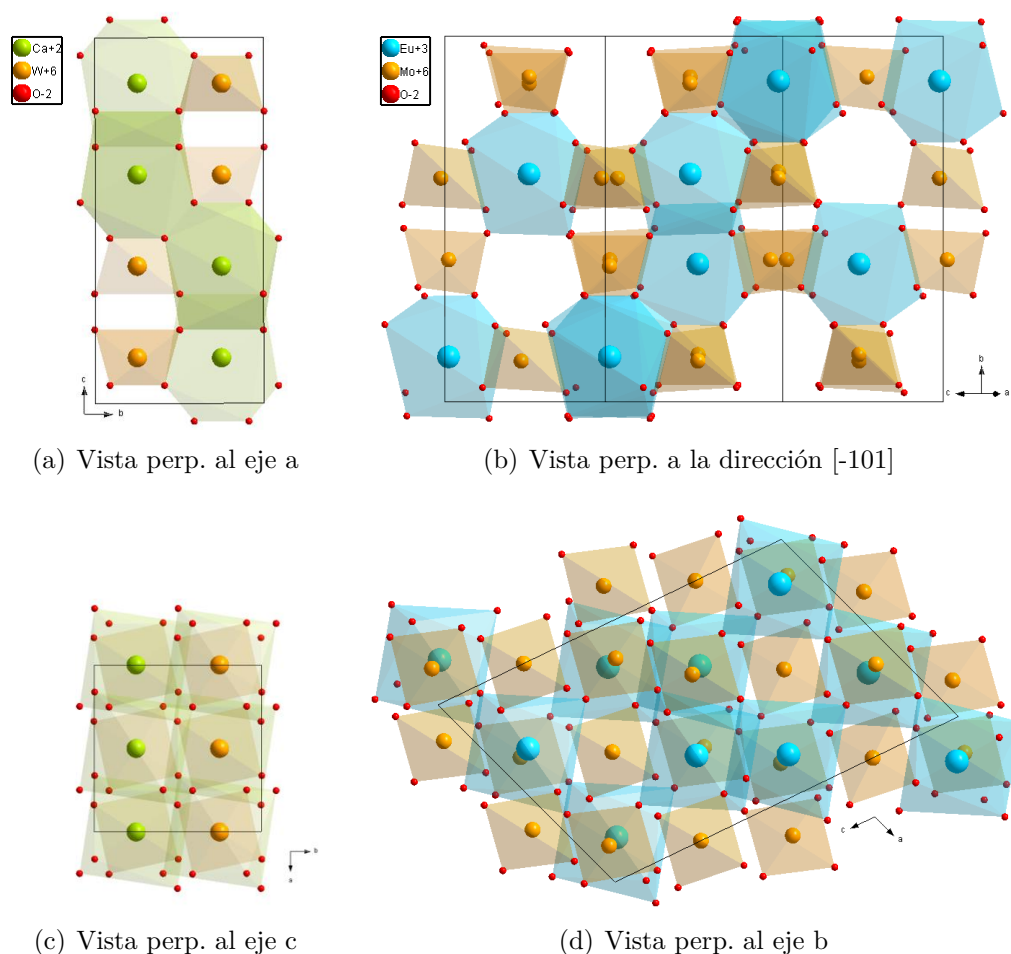


Figura 2.2: Estructura de la chelita (CaWO_4) a la izq. y de la fase $\alpha\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la dcha desde diferentes vistas.

dodecaedro CaO_8 se une a cuatro dodecaedros adyacentes vía una arista común, dos de ellos a largo de las direcciones $[10\bar{1}]$ y $[\bar{1}0\bar{1}]$ y los otros dos en las direcciones $[01\bar{1}]$ y $[0\bar{1}\bar{1}]$ formando una subred tridimensional. Los tetraedros WO_4 no comparten caras aristas o vértices entre sí. Cada tetraedro tiene otros cuatro tetraedros más próximos en las mismas direcciones que para los dodecaedros. Los tetraedros forman una subred tridimensional desplazada de la subred de dodecaedros en la dirección $[110]$. Ambas subredes forman la red completa al conectarse los dodecaedros con los tetraedros vía puentes de oxígeno $\text{Ca} \dots \text{O} \dots \text{W}$, es decir, a través de vértices formados por átomos de oxígeno.

La fase $\alpha\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ (con el tipo estructural del $\alpha\text{-Eu}_2(\text{WO}_4)_3$), Figura 2.2(b) y 2.2(d), pertenece al sistema cristalino monoclinico y se describe en el grupo espacial n°15 con el símbolo de Hermman Mougain $C2/c$ y fórmula unidad $Z=4$, sin embargo, el volumen de la celda unidad triplica al de la chelita. Su unidad asimétrica consiste en 9 átomos (un átomo de tierra rara, dos molibdenos y seis oxígenos) situados en posiciones no equivalentes, todos en la posición general 8f, exceptuando uno de los molibdenos que ocupa una posición de Wyckoff 4e con simetría puntual C_2 (eje impropio binario) [16].

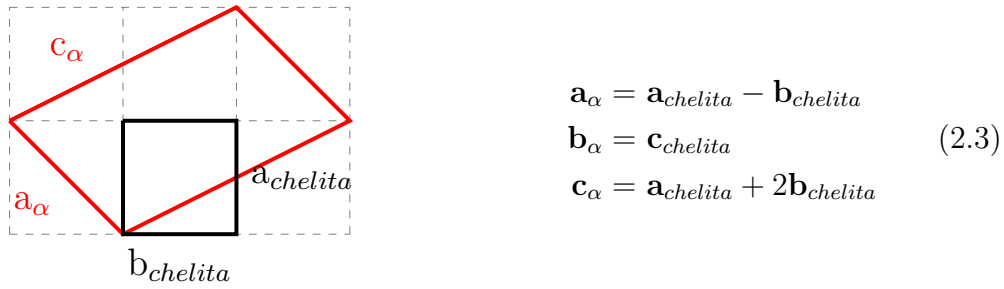


Figura 2.3: Relación parámetros de red de la fase α y la chelita

La sub-red de tetraedros MoO_4 es muy similar a la de la chelita, sin embargo, en relación con los dodecaedros, se observan vacantes de átomos de RE, es decir, por cada tres átomos de Ca existen dos átomos de RE. La formación de las estructuras denominadas chelitas moduladas consiste en organizar estas vacantes ocupando diferentes posiciones y dando lugar a diferentes estructuras cristalinas. [34]

El eje \mathbf{a} de la fase α coincide con la dirección en la que se ordenan las vacantes en la proyección del plano ac . La relación entre los ejes la podemos ver en la ecuación (2.3).

Se puede comprobar que el grupo espacial $C2/c$ es un subgrupo general (no maximal) del grupo $I4_1/a$ teniendo en cuenta este cambio de celda dado por la matriz de la ecuación (2.4) con un índice $i = 6$, ecuación (2.5) [35].

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_\alpha & \mathbf{b}_\alpha & \mathbf{c}_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{chelita} \\ \mathbf{b}_{chelita} \\ \mathbf{c}_{chelita} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$i = i_L \times i_P = \frac{V_{fase\ alfa}}{V_{chelita}} \cdot \frac{\text{orden } I4_1/a}{\text{orden } C2/c} = (3/1) \cdot (8/4) = 3 \cdot 2 = 6 \quad (2.5)$$

2.2.2. Fase β'

La fase β' , Figuras 2.4(a) y 2.4(c), para los molibdatos de tierras raras es una estructura ortorrómbica con grupo espacial n°32, símbolo Hermann Mauguin $Pba2$ y número de fórmulas en la celda unidad $Z=4$ [6]. En este tipo estructural hay dos átomos de tierra rara en posiciones $4c$ que son generales (sin simetría puntual) y se rodean de 7 oxígenos más próximos. Los átomos de molibdeno, también en posiciones generales $4c$, se rodean de cuatro oxígenos. Hay dos sitios independientes para los átomos RE, tres para los átomos Mo y doce para los átomos de oxígeno. En esta fase cristalizan los molibdatos de tierras raras desde el samario al holmio y el compuesto representativo es la fase β' del $Gd_2(MoO_4)_3$. Esta fase es particular de esta familia, no se conoce esta fase en compuestos similares como los wolframatos, cromatos, fosfatos y vanadatos. En estos compuestos el eje c es polar y son no centrosimétricos, esto les hace tener potenciales propiedades no lineales [9].

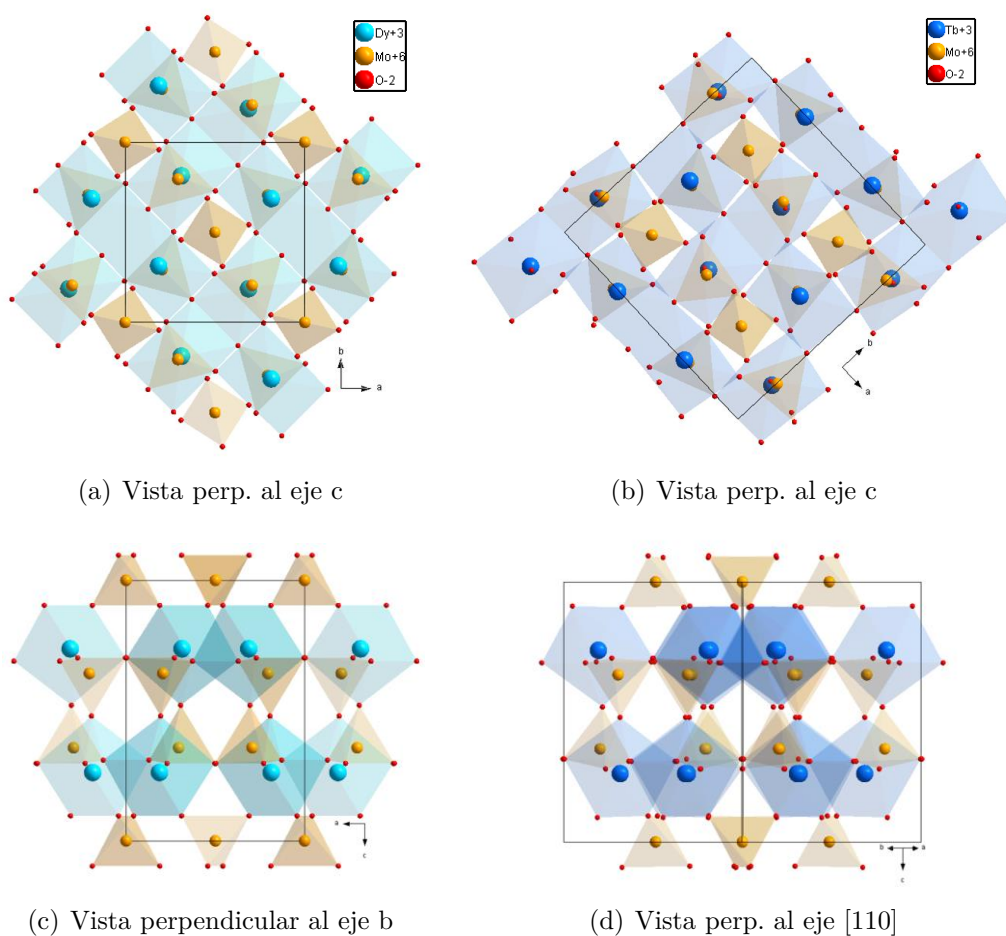
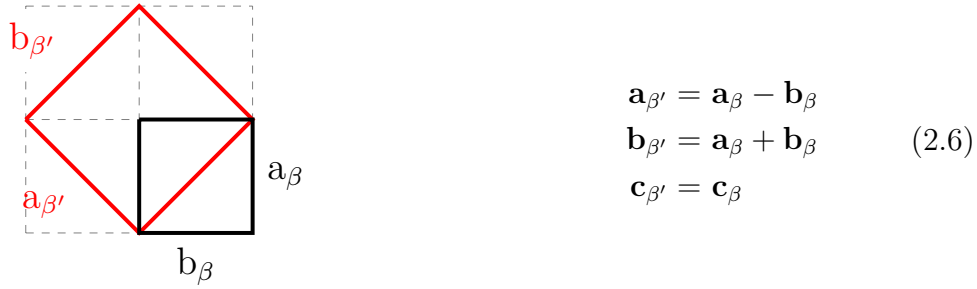


Figura 2.4: Estructura de la fase $\beta\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la izq. y de la fase $\beta'\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a la dcha desde diferentes vistas.

Se les denomina ferroicos impropios porque la distorsión desde una fase más simétrica, la fase β , que es responsable de la polarización espontánea que los hace ferroeléctricos es una distorsión secundaria. Existe una distorsión más importante que los hace también ferroelásticos. Entonces, la polarización espontánea en estos compuestos es muy pequeña respecto a la de los ferroeléctricos propios. Por tanto, la fase β es a la vez paraeléctrica y paraelástica. Por ello también se denominan cristales multiferroicos. Sin embargo la fase β también es no centrosimétrica.

La fase β , representada en las Figuras 2.4(a) y 2.4(c), es tetragonal y pertenece al grupo especial con número 113 y con símbolo de Hermann Mauguin $P\bar{4}2_1m$. Se trata de una fase más simétrica que la fase β' de forma que en la unidad asimétrica los sitios no equivalentes de los átomos RE se reducen de dos a uno, para los Mo de tres a dos y hay cuatro oxígenos diferentes. La tierra rara, uno de los átomos Mo y dos átomos O se localizan en planos especulares (C_s o m), con símbolo de Wyckoff 4e. El otro molibdeno se sitúa en un eje de rotación-inversión cuaternario (S_4 o $\bar{4}$), con símbolo de Wyckoff 2a. Entonces, la forma más simétrica del tetraedro alrededor del Mo más simétrico se debe a las posiciones desordenadas de un oxígeno O situado en una posición general 8f. El tetraedro menos simétrico se forma con dos oxígenos

Figura 2.5: Relación parámetros de red de la fase β y β'

situados en planos especulares y otro oxígeno en posición general que genera un cuarto oxígeno al aplicarse la simetría del plano especular.

La estructura de ambas fases β y β' se forma al compartir vértices los tetraedros MoO_4 y los poliedros REO_7 . Los tetraedros más simétricos se conectan con cuatro poliedros REO_7 mientras que los menos simétricos se conectan con cinco. A diferencia de lo que ocurre en la fase α , los poliedros REO_7 no comparten aristas, caras o vértices.

Las estructuras β y β' están relacionadas por un cambio de celda de la forma que se expresa en la ecuación (2.6) donde el subíndice β' se refiere a la fase ferroeléctrica-ferroelástica y el β a la fase paraeléctrica- paraelástica.

Se puede comprobar [35] que el grupo espacial $Pba2$ es un subgrupo general (no maximal) del grupo $P\bar{4}2_1m$. La relación entre ambos grupos viene dada por la transformación de la Ecuación (2.7).

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{\beta'} & \mathbf{b}_{\beta'} & \mathbf{c}_{\beta'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{\beta} \\ \mathbf{b}_{\beta} \\ \mathbf{c}_{\beta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$i = i_L \times i_P = \frac{V_{fase\ intermedia}}{V_{fase\ paraeléctrica}} \cdot \frac{orden\ P\bar{4}2_1m}{orden\ Pba2} = (2/1) \cdot (8/4) = 2 \cdot 2 = 4 \quad (2.8)$$

2.2.3. Fase γ

Los molibdatos con tierras raras en el intervalo Ho al Lu y con Y pueden cristalizar como sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $Pbcn$ con n° 60 y $Z=4$, conocida como fase γ . Esta estructura corresponde al tipo estructural del $Sc_2(WO_4)_3$ [36] cuya celda unidad está formada por un scandio (o RE), dos volframios (o molibdenos), y seis átomos de oxígeno. Uno de los volframios está en la posición 4c de Wyckoff, con simetría C_2 que consiste en dos rotaciones paralelas al eje \mathbf{b} . El otro átomo de volframio está en la posición general 8d sin simetría puntual, al igual que el resto de átomos. De modo que se forman dos tipos de tetraedros. El volframio o molibdeno más simétrico se une a dos oxígenos y los otros dos se generan con el eje binario. El tetraedro menos simétrico se une a los otros cuatro átomos de oxígeno.

El ion Sc (o RE) está coordinado con 6 oxígenos, la coordinación más pequeña que se puede encontrar en los molibdatos de RE. En la Figura 2.6 se representa la

estructura cristalina de la fase γ . En ella, cada tetraedro está conectado con cuatro octaedros a través de los átomos de oxígeno y cada octaedro está conectado con seis tetraedros. La fase γ se hidrata en condiciones ambientales y por eso la llamaremos fase γ hidratada antes de que pierda las moléculas de agua. Es por eso que se añade dificultad a la hora de estudiarla a baja temperatura. Este tipo estructural (no hidratado) es muy interesante por su expansión térmica negativa [37].

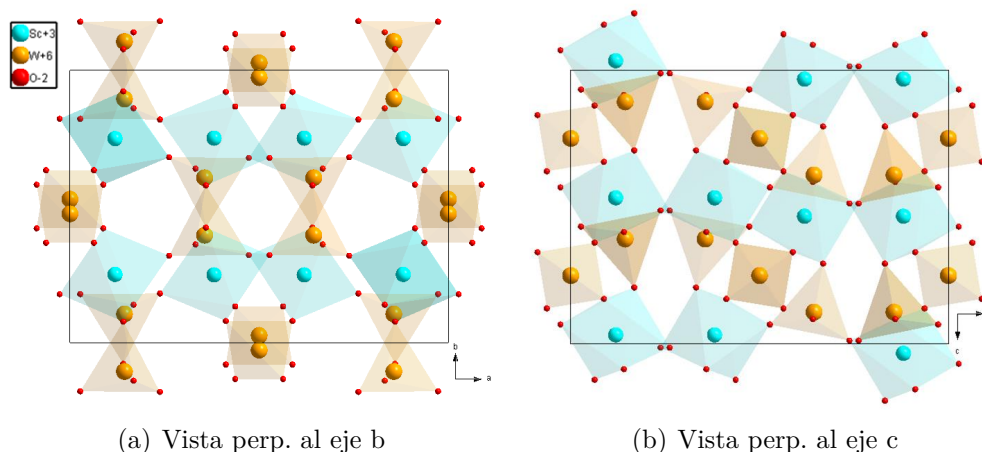
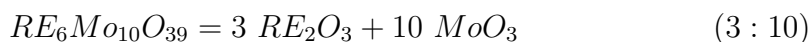
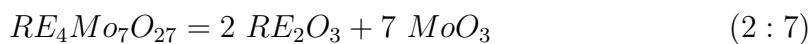
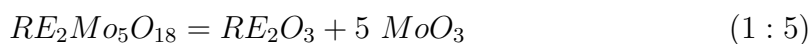
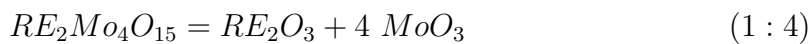


Figura 2.6: Estructuras fase γ - $Sc_2(WO_4)_3$ desde distintas vistas.

2.2.4. Otras fases no estequiométricas

La mayoría de los estudios estructurales de las tierras raras sintetizadas a partir de los óxidos: $m \cdot RE_2O_3$ y $n \cdot MoO_3$ están concentrados en aquellos preparados con las relaciones estequiométricas (m:n) 1:1 y 1:3, el segundo es el caso en el que se forman las fases con la estequiometría que estamos estudiando: $RE_2(MoO_4)_3 \equiv RE_2Mo_3O_{12}$. Sin embargo, se ha observado que durante la síntesis de los compuestos en estudio aparecen fases de molibdatos con otra estequiometría y hemos querido revisar en este apartado las estructuras de ciertos molibdatos que pueden formar parte de la síntesis y también de una posible descomposición al ser sometidos a presión. Hemos elegido, de los que aparecen en la base de datos ICSD [38] los que consideramos más probables y que pueden coexistir con el óxido de tierra rara, porque el óxido de molibdeno se volatiliza a temperaturas relativamente bajas.



Nótese que no son estables las relaciones estequiométricas en las que m/n es muy pequeño, por ejemplo, no se encuentra en la base de datos las proporciones 1:6, 1:7, 1:8, etc. Tampoco parece lógico escoger proporciones menores de 1:3 que impliquen más cantidad de óxido de molibdeno, por ejemplo 2:5. Además $2:6 = 1:3$, $2:8 = 1:4$ y $3:9 = 1:3$; lo que reduce el número de posibilidades.

Capítulo 3

Preparación experimental y difracción

Summary of the Chapter 3

In this chapter we explain the experimental part, we will describe the materials and instrumentation and the procedure followed to carry out X-ray diffraction measurements for their characterization. RE = (Eu, Tb and Ho) molybdates were prepared with stoichiometry $\text{RE}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ by solid state reaction from highly pure compounds, which we call reagents. After being subjected to a calcining process to eliminate impurities, they are mixed in stoichiometric quantities until obtaining a homogeneous powder with which pellets are formed by applying pressure. These undergo a heat treatment to fix the solid state reaction.

The compounds obtained are characterized using X-ray diffraction, a technique that we introduce with the Bragg's Law and of which the applications to our materials are detailed. The diffractometers used in this work are described and the conditions of the experiments are given. In the SIDIX, routine diffractograms were made under ambient conditions by means of a continuous scan with a step of $0.0263^\circ/\text{min}$ in the angular interval $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ with $\lambda = \text{Cu-K}_\alpha$. The high-pressure experiments were carried out on the I15 beamline of the DIAMOND synchrotron, with a radiation source with $\lambda = 0.485 \text{ \AA}$ and the MR345 detector at a distance of 500 mm for the Tb and Ho samples, and a $\lambda = 0.412 \text{ \AA}$ and distance of 520 mm for those of Eu. Angular interval was shorter, $0^\circ < 2\theta < 15^\circ$, because of the cell, which is used to apply pressure.

3.1. Preparación de los compuestos. Síntesis de estado sólido

Realizando la síntesis de los compuestos que queremos estudiar, los molibdatos de Eu, Tb y Ho en el laboratorio, podemos realizar medidas e identificar fases tras someterlos a altas presiones.

La técnica de síntesis utilizada es el método cerámico, mediante el cual se produce una reacción de estado sólido entre los reactivos de partida al someterlos a altas temperaturas durante tiempos de calentamiento relativamente largos, lo que permite la difusión de los reactivos y da lugar a la formación del compuesto monofásico buscado.

3.1.1. Material y equipamiento utilizado

Durante el proceso de síntesis hemos usado tanto utensilios (cucharillas, espátulas, crisoles de platino) como los equipos que se describen a continuación.

Balanza Sartorius ED 1245.

Esta balanza, Figura 3.1(a), tiene como límite máximo 120 g con una exactitud de $1 \cdot 10^{-4}$ g, lo que la hace bastante válida para los trabajos de precisión. Ha sido usada para obtener cantidades precisas de los reactivos, tanto para el proceso de precalcinamiento, como para la obtención de las cantidades exactas para la realización del método cerámico.

Mortero de ágata.

Este mortero, Figura 3.1(b), se caracteriza por tener baja porosidad y alta dureza. Se debe a su fabricación con ágata, una variedad microcristalina de cuarzo que le asignan sus propiedades físicas. Se ha utilizado para el procesos de molienda del método cerámico.

Prensa manual hidráulica AtlasTM-15T Specac

Esta prensa, Figura 3.1(e), diseñada para trabajos de sobremesa cuenta con una configuración de carga de hasta 15 toneladas [39]. Se ha utilizado para la fabricación de pastillas de polvo de los molibdatos de Eu, Tb y Ho sintetizados. Para ello se ha usado un molde de 13 mm de diámetro de International Crystal Laboratories (ICL) de las figuras 3.1(c) y 3.1(d).

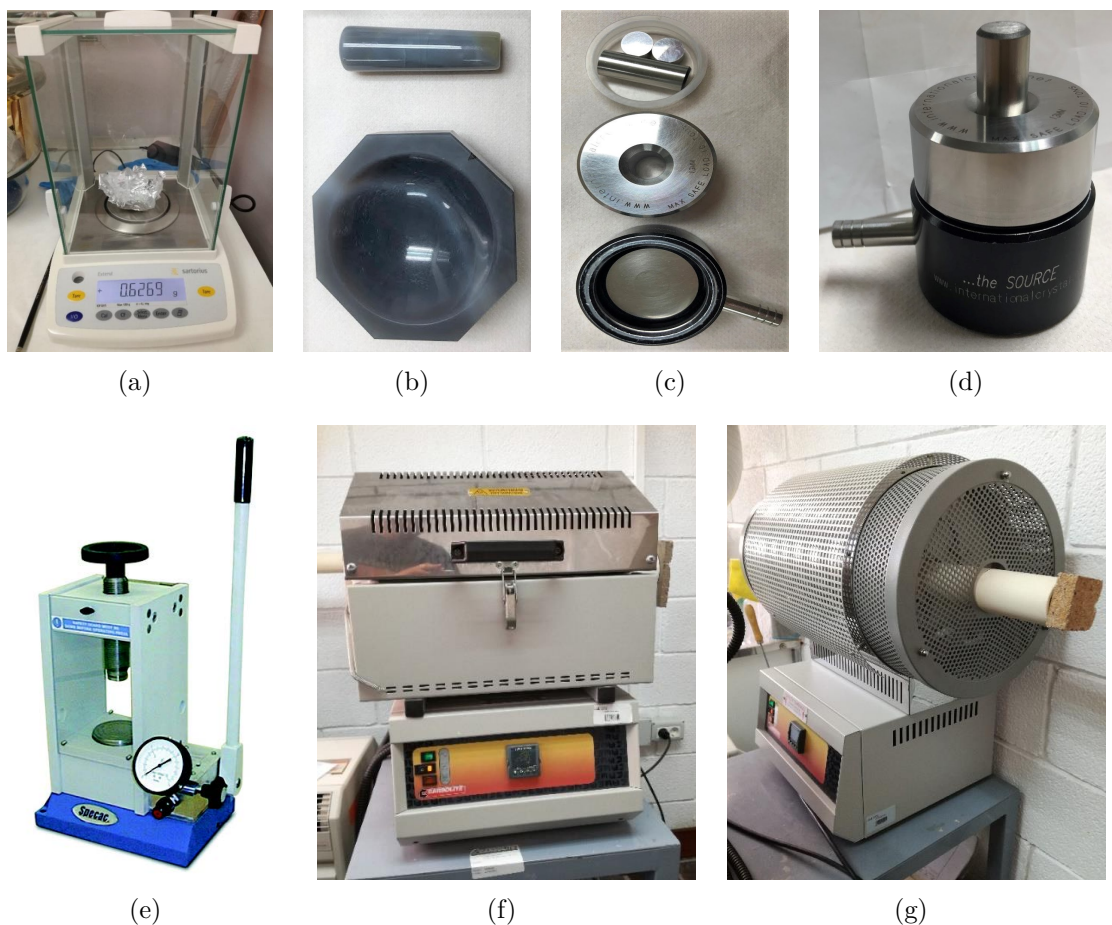


Figura 3.1: (a) Balanza Sartorius ED 1245, (b) Mortero de Ágata, Molde de ICL 13mm en (c) desmontado y en (d) montado, (e) Prensa hidráulica, (f) Horno Carbolite STF 12/300 y (g) Horno Carbolite STF 15/180.

Hornos

Se ha utilizado dos hornos en el proceso de síntesis, tanto para el precalciniamiento como para el tratamiento térmico. Los hornos que se han utilizado son:

- a) *Horno Carbolite HST 12/300*. Permite alcanzar temperaturas de hasta 1473 K, con una potencia máxima de 1500 W y una corriente máxima de 7.2 A. Debido a su construcción el termopar que mide la temperatura del interior del horno no se encuentra dentro de la cavidad, por lo que la temperatura que aporta el equipo no es real, teniendo que hacer una corrección a esta (Ecuación (3.1)). Nos referimos a este horno de manera coloquial como “horno sándwich” debido a su forma cuadrada (Figura 3.1(f)).
- b) *Horno Carbolite STF 15/180*. Este equipo alcanza una temperatura máxima de 1773 K, con potencia y corriente máximas de 1500 W y 12 A respectivamente. De igual forma se le ha de aplicar una corrección a la temperatura (Ecuación (3.2)). Este equipo posee forma de tubo, luego coloquialmete nos referiremos a el como “horno tubular” (Figura 3.1(g)).

$$T_{\text{horno sandwich}} = \frac{T_{\text{termopar (real)}} - 20,08}{0,9318} \quad (3.1)$$

$$T_{\text{horno tubular}} = \frac{T_{\text{termopar (real)}} - 66,6}{0,8693} \quad (3.2)$$

Donde, $T_{\text{termopar (real)}}$ es la temperatura real a conseguir dentro del horno.

3.1.2. Cálculos estequiométricos

Se sintetizan los molibdatos de holmio, europio y terbio, con estequimetría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ a partir de dos reactivos: el óxido de molibdeno (MoO_3) y el Óxido de Holmio (III) (Ho_2O_3), Óxido de Europio (Eu_2O_3) y el Peróxido de Terbio (Tb_4O_7) respectivamente.

Usando los pesos moleculares recogidos en la Tabla 3.1 y los ajustes estequiométricos de la ecuación (3.3), calculamos las cantidades estequiométricas en gramos de los compuestos de RE y del MoO_3 necesarias para la síntesis de 1.5 g de $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$. Hay que tener en cuenta que los reactivos se someten a un calcinado previo para la eliminación de impurezas, produciéndose perdidas de masa, es por ello que es necesario añadir un 10 % más a los óxidos y un 15 % al peróxido de terbio, Tabla 3.1.

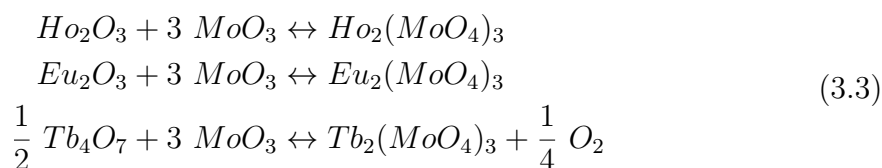


Tabla 3.1: Masa de cada reactivo para obtener 1.5 (g) de $RE_2(MoO_4)_3$

	Reactivos	Peso molecular (FW)	Masa (g)	Masa + 10 %
$Ho_2(MoO_4)_3$	Ho_2O_3	377.86 g/mol	0.7	0.77
	MoO_3	143.94 g/mol	0.8	0.88
$Eu_2(MoO_4)_3$	EuO_3	351.92 g/mol	0.8264	0.9091
	MoO_3	143.94 g/mol	0.6736	0.74085
$Tb_2(MoO_4)_3$	Tb_4O_7	747.70 g/mol	0.7030	0.8082*
	MoO_3	143.94 g/mol	0.8121	0.8933

*Al Tb_4O_7 se le añade un 15 % porque se libera oxígeno

3.1.3. Reacción de estado sólido

Con el fin de aumentar el área efectiva entre los dos reactivos se realiza una molienda de las cantidades estequiométricas ya calculadas, Tabla 3.1, de los reactivos involucrados en la reacción. La molienda se lleva a cabo en el mortero de ágata (3.1(b)) durante 1 hora y 30 minutos, obteniendo una mezcla de polvo homogéneo. Haciendo uso de la prensa hidráulica AtlasTM-15T (Figura 3.1(e)) y el molde de ICL (Figura 3.1(d)) realizamos pastillas con el polvo obtenido, aplicando una presión de 0.66 GPa. Luego las pastillas se colocan en crisoles de platino, para someterlas a un tratamiento térmico para intentar obtener la fase deseada, ya que este dependerá del compuesto y de la fase que se quiera conseguir.

En la Figura 3.3 se encuentran representados los tratamientos térmicos aplicados a los distintos compuestos. Hay que destacar que los tratamientos térmicos propuestos no siempre son eficaces para obtener el resultado deseado. En caso de que esto no suceda se realiza la repetición del proceso de molienda y tratamiento térmico nuevo propuesto.

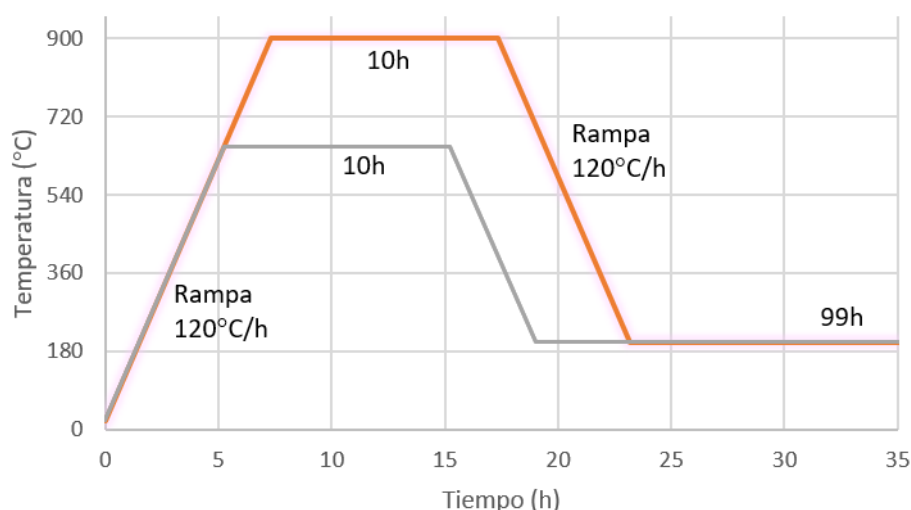


Figura 3.2: Ciclo de temperaturas utilizadas en el proceso de precalcinado. En gris ciclo utilizado para el óxido de Molibdeno, y en naranja ciclo usado para las tierras raras.

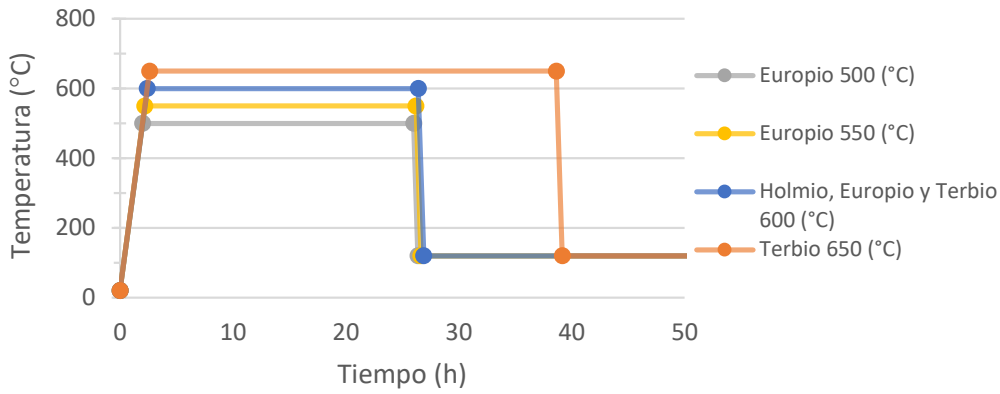


Figura 3.3: Tratamientos térmicos aplicados en la síntesis de estado sólido para los distintos molibdatos de tierras raras sintetizados. En gris el correspondiente a 500°C (RE = Eu), en amarillo a 550°C (RE = Eu), azul a 600°C (RE = Ho, Eu y Tb) y naranja a 650°C (RE = Tb).

3.2. Difracción de Rayos X y Muestras Policristalinas

3.2.1. Difracción de muestras policristalinas

Las muestras con las que trabajamos son muestras policristalinas, sólidos formados por cristales orientados al azar. Nos centramos por lo tanto en la difracción en polvo. La dispersión coherente a partir de planos de átomos de espaciado d en un polvo aleatorio genera conos con semi-ángulo 2θ . El ángulo satisface la ley de Bragg (3.4) que se ilustra en la Figura(3.4). Los planos se denominan planos de reflexión porque se asemejan a planos especulares que reflejan el haz incidente, al cumplirse la condición necesaria de interferencias constructivas que proporcionan el patrón de difracción.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.4)$$

Donde: n es un número entero; λ la longitud de onda del rayo incidente; d es el espacio interplanar de los planos de la red paralela; y θ es el ángulo entre el rayo incidente y los planos de dispersión.

Los puntos de la red recíproca se construyen con los vectores perpendiculares a los planos cristalográficos. Hay un punto de la red recíproca para cada plano cristalográfico, hkl . El vector de red recíproca \mathbf{H}_{hkl} es el vector desde el origen del espacio recíproco hasta el (hkl) punto de red recíproca.

$$\mathbf{H}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (3.5)$$

las coordenadas h , k y l corresponden a planos en la red real perpendiculares al vector \mathbf{H}_{hkl} y que interceptan un número entero de veces a la celda unidad definida por \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} . En módulo del vector \mathbf{H}_{hkl} es $1/d$.

Tras el análisis de una muestra en polvo se obtiene una representación monodimensional de la intensidad difractada frente al ángulo de difracción 2θ . Esta

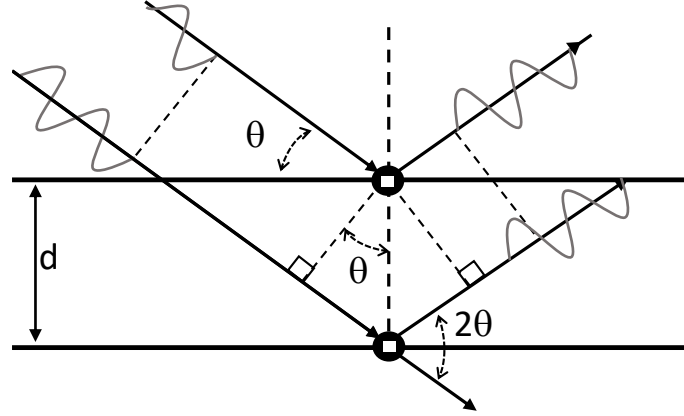


Figura 3.4: Representación de la Ley de Bragg

representación consiste en una secuencia de picos (reflexiones de Bragg) que descansa sobre un fondo más o menos monótono que corresponde a radiación difusa tanto de la muestra como de su entorno (background). Estos picos pueden caracterizarse por parámetros que definen sus posiciones (2θ o d_{hkl}), intensidades ($I(\mathbf{H}) \approx \text{cte}|F(\mathbf{H})|^2$, siendo F el factor de estructura en la dirección \mathbf{H} , I_{hkl}) y perfil (formas y anchuras de las líneas $\Omega(2\theta)$). Las técnicas de difracción de polvo se basan en medir uno o más de estos parámetros para tantas reflexiones como sean necesarias o posibles [40]. A continuación describiremos estos parámetros:

- 1) Ya sabemos que conocidos los ángulos de difracción de un difractograma, podemos determinar los espaciados interplanares a partir de la ley de Bragg, que se pueden caracterizar por los índices de Miller y, por tanto, se puede calcular la celda unidad.
- 2) La intensidad total del haz de rayos X difractado está relacionada con la dispersión del haz incidente por las nubes electrónicas que conforman los átomos de la muestra; modificada por factores de polarización y absorción. Se puede considerar que la amplitud de dispersión “scatterin” de los rayos X por los electrones, alrededor del núcleo atómico, se puede describir mediante una transformada de Fourier de la densidad electrónica de cada átomo: se conoce como el “factor de scattering” o “factor de forma atómico” $f(2\theta)$. Además, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ está relacionada con la disposición atómica en el cristal: como un motivo que se repite un gran número de veces, con simetría traslacional (o periodicidad), se puede representar mediante una serie de Fourier cuyos coeficientes son conocidos como los factores de estructura y se puede calcular como el sumatorio:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{i=1}^N f_i(2\theta) e^{2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_i)} \quad (3.6)$$

Donde \mathbf{H} es un vector de la red recíproca, dado por los índices adimensionales h , k y l ; \mathbf{r} es el vector que indica la posición del átomo con coordenadas x , y , z ; i representa a cada átomo de la celda unidad. Por tanto, a partir de las intensidades observadas de los picos de difracción $I(\mathbf{H})$ se puede obtener la información sobre su estructura cristalina.

- 3) La función de perfil Ω utilizada con más frecuencia para modelar la forma y la anchura de los picos es la función de pseudo-Voigt, superposición lineal de funciones Gaussianas G y Lorentzianas L:

$$\Omega(2\theta, \beta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta) \quad (3.7)$$

Hay dos categorías en las imperfecciones estructurales que pueden modificar el perfil del pico de difracción en una magnitud apreciable [41]. La primera es debida al tamaño finito de los dominios o tamaños del grano sobre los cuales la difracción se comporta de modo coherente. En este caso, el ensanchamiento de la línea es constante en la dirección d_{hkl} y responde mejor a la dependencia angular de la anchura lorentziana. La segunda categoría se debe a una distorsión en la red cristalina, por la aplicación de un estrés residual, el ensanchamiento del perfil difractado es directamente proporcional al orden de reflexión de Bragg y responde mejor a la variación de la anchura gaussiana.

3.2.2. Difractómetros de polvo

Un difractómetro típico está formado por una fuente de radiación, un monocromador para filtrar la longitud de onda, rendijas para ajustar la forma del haz, una plataforma donde colocar la muestra y un detector. Además, cuenta con goniómetro para ajustar los ángulos de la muestra y las posiciones del detector con precisión. Cuando se utiliza un detector de área para recoger la radiación difractada es necesario un tope para detener el haz primario que no ha sido difractado por la muestra, de lo contrario el detector podría dañarse.

Se distinguen dos tipos de geometría y con ello dos configuraciones posibles: geometría de Debye-Scherrer y geometría Bragg-Brentano.

- **Debye-Scherrer.** Se forman conos de difracción que se recogen con una cámara con película o un detector que gire haciendo las veces de película cilíndrica, colocados de forma que la muestra está en el eje, Figura 3.5(a). La muestra puede girar en torno al eje del difractómetro para asegurar mayor aleatoriedad de orientaciones de los cristales que forman la muestra.
- **Bragg-Brentano.** Normalmente se utiliza una configuración θ - 2θ con la fuente fija. La muestra rota a una velocidad ω y el detector a 2ω a lo largo del círculo centrado en la muestra, el círculo goniométrico, Figura 3.5(b). El detector, situado en 2θ mide los picos de difracción cuando la muestra ha girado θ . Los rayos X divergentes de la fuente inciden sobre la muestra en diferentes puntos de la superficie. Durante el proceso de difracción, los rayos X se reenfocan en la ranura del detector. Esta disposición proporciona la mejor combinación de intensidad, forma de pico y resolución angular para la mayoría de las muestras. Los difractómetros con esta geometría suelen ser más compactos, normalmente los difractómetros convencionales se construyen con esta geometría; es el caso del difractómetro que se utilizó en el SIDIX para medir las muestras de este trabajo.

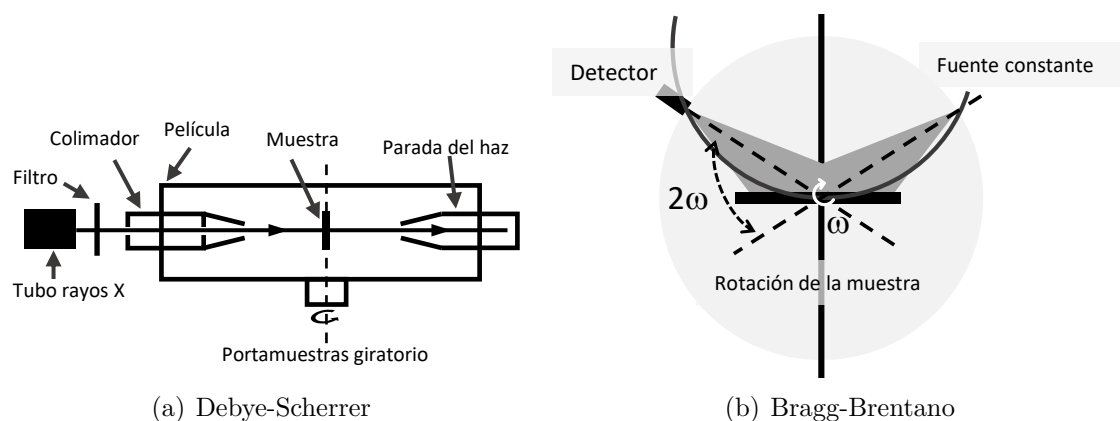


Figura 3.5: Esquemas de las geometrías Debye-Scherrer y Bragg-Brentano

Hay menos fabricantes de difractómetros para el sincrotrón, debido al escaso número de líneas de rayos X que hay que equipar y a la necesidad de una sólida experiencia del fabricante. Por esta razón, una gran cantidad de difractómetros de sincrotrón son difractómetros "caseros", realizados por el equipo de ingenieros del sincrotrón. Normalmente se construyen con geometría Debye-Scherrer, aprovechando la óptica de rayos paralelos (no divergente) que se utiliza con la radiación de sincrotrón.

3.2.3. Medidas en el SIDIX en condiciones ambientales

El SIDIX, Servicio Integrado de Difracción de Rayos X perteneciente al SEGAI, Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna, dispone de difractómetros de monocristal y de policristal que permiten el estudio de estructuras, parámetros de red, celda unitaria entre otras características de las muestras cristalinas. Estos servicios del SEGAI son un apoyo para investigadores tanto de la ULL como externos, empresas privadas y organismos públicos.

Haciendo uso de este servicio se han realizado cinco difractogramas de rutina para comprobar si se habían obtenido las mezclas de fase esperadas antes de la formación de la fase β' en los compuestos con las tierras raras Ho, Eu y Tb con estequiometría $RE_2(MoO_3)_4$.

Equipo de difracción y condiciones experimentales

El equipo utilizado para las medidas es el difractómetro Empréam de Malvern Panalytical. Nuestras medidas de rutina fueron realizadas mediante un barrido continuo con un tiempo de paso de $1^\circ/\text{min}$ en el intervalo angular $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$. En la Figura 3.6 se pueden distinguir los distintos elementos de la configuración utilizada.

(I) *Generador de rayos X*

(II) *Goniómetro*, modifica el ángulo de incidencia 2θ en el rango de -111° a 168° .

- (III) *Elementos ópticos*: a) Rendija de divergencia de $1/8^\circ$; b) Máscara para limitar el ancho del haz; c) Rendija Soller de 0.04 rad, es un conjunto de láminas que eliminan la divergencia angular del haz para que llegue a la muestra lo mas paralelo posible; d) Rendija antiscattering de $1/2^\circ$ para eliminar la radiación que se dispersa.
- (IV) *Plataforma de muestra*, donde se coloca el portamuestras para la medida.
- (V) *Detector Pixel^{1D}* con tecnología Medipix3.
- (VI) *Intercambiador de muestras*, lo que permite programar varias medidas continuadas con parámetros distintos en cada caso.

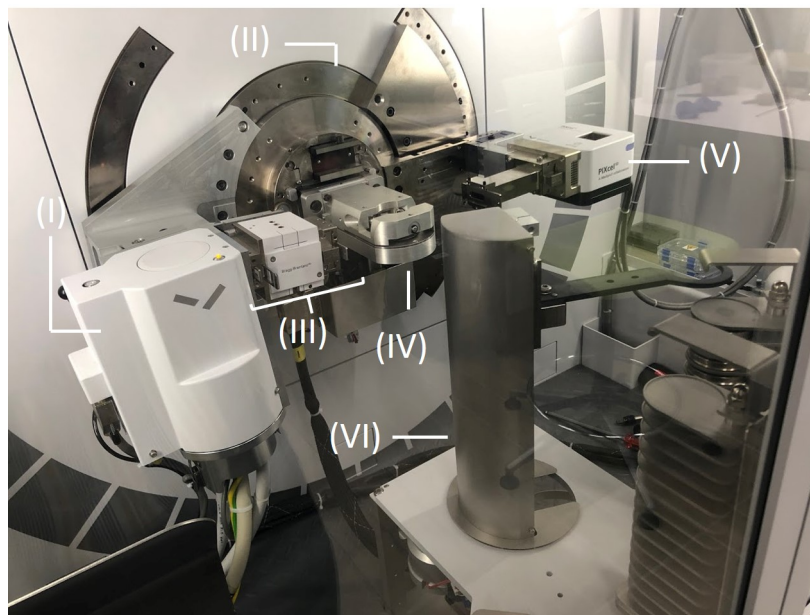


Figura 3.6: Difractómetro Empyrean de Malvern Panalytical.

Este equipo permite distintos portamuestras dependiendo del tipo de medida a realizar y de la cantidad de muestra. En nuestro caso se han utilizado los portamuestras de fondo finito (Figura 3.7(a)) de aproximadamente 1 mm de profundidad destinado a gramos de muestra ; y de fondo cero (Figura 3.7(b)), con unas 50 micras, para poca cantidad de muestra. En el montaje de estos hay que evitar la orientación preferente de los cristales, realizando movimientos circulares favoreciendo en la orientación al azar, de lo contrario se introduce un error en la intensidad de los picos.

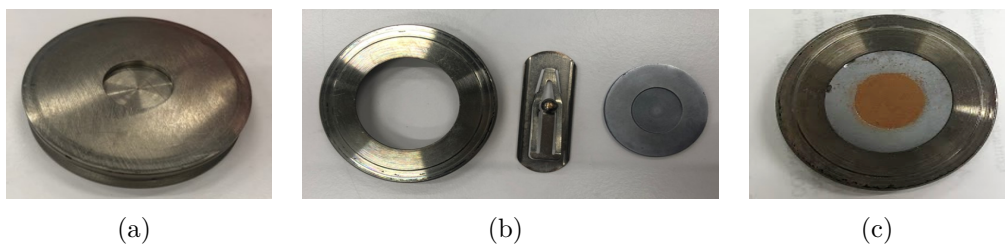


Figura 3.7: Tipos de portamuestras: (a) Fondo finito, (b) Fondo cero y (c) Ejemplo muestra de polvo montada en portamuestras de fondo cero.

3.2.4. Medidas en DIAMOND bajo presión

Se han analizado los datos obtenidos en dos experimentos realizados en el sincrotrón DIAMOND Light Source (Oxford, Reino Unido) gracias a la aceptación de dos propuestas con códigos EE7758 y EE8615 sobre los molibdatos de europio, terbio y holmio. Los datos obtenidos para las fases α y β' del molibdato de terbio han sido analizados y publicados por el grupo CCDD [25]. En este trabajo pretendemos comprobar si el comportamiento de los molibdatos con fase β' de holmio y europio es similar a la de terbio y constatar e identificar una posible fase δ de alta presión en ambos compuestos, tal como ocurre en el β' -Tb₂(MoO₄)₃.

Instalaciones DIAMOND

El DIAMOND Light Source, es un sincrotrón de electrones ubicado en el Campus de Ciencia e Innovación de Harwell en Oxfordshire, Reino Unido. Es un sincrotrón de energía media, 3 GeV, capaz de generar radiación electromagnética desde el infrarrojo hasta los rayos X. La aceleración de electrones se produce en dos etapas. Primero un acelerador lineal o LINAC aplica una energía de 1 GeV a los electrones que luego pasan a un sincrotrón booster donde alcanzan velocidades cercanas a la de la luz antes de pasar al anillo de almacenamiento. Este anillo es un polígono formado por 50 secciones de tramos rectos que cuenta con 50 imanes de flexión que interfieren en la trayectoria de los electrones haciendo que estos pierdan energía en forma de haces de luz, los cuales son canalizados a los 32 laboratorios llamados *lineas de luz* y en los que estos haces se utilizan para investigar la estructura y las propiedades de una amplia gama de materiales (fósiles, motores a reacción, proteínas, virus o vacunas). [42]

Los experimentos mencionados se realizaron en la línea de luz I15, dedicada a experimentos de difracción de rayos X en polvo a presiones y temperaturas extremas. El haz de luz proporciona rayos X monocromáticos de alta energía de 20 a 80 keV que enfocados y colimados hasta $\leq 20\mu\text{m}$ pueden penetrar en la muestras complejas permitiendo un mapeo del orden o desorden estructural, la identificación de fases o la determinación de la estructura.

En la Figura 3.8 se observa el difractómetro (Geometría Debye Scherrer) utilizado para ambos experimentos. A la derecha aparece el haz de rayos X incidente, debajo, la plataforma donde se coloca la celda de diamante DAC. El “beanstop” impide que los Rayos X dañen al detector CCD (MARS345). Un diodo de silicio y un “superhead” para experimentos Raman completan el conjunto de elementos destacados en la figura.

Condiciones experimentales

En los experimentos fueron utilizadas diferentes longitudes de onda, para los molibdatos de terbio y holmio 0.485 Å en la propuesta EE8615 y para el molibdato de europio 0.412 Å en la propuesta EE7758. Se analizaron en dos tipos de celdas de presión de yunque de diamante, una Diacell Bradd-Mini y una MiniDac de la Universidad de Paderborn, ambas con juntas de iconel. Como medio de transmisión de

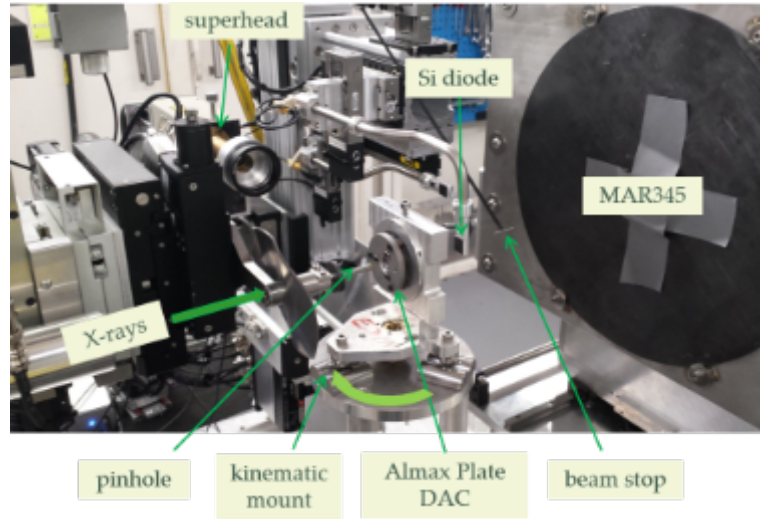


Figura 3.8: Difractómetro de polvo en la línea de luz I15 de DIAMOND

presión se utilizó etanol-metanol-agua 16:3:1. La presión fue medida *in situ* utilizando la escala de fluorescencia del rubí. Los datos fueron medidos con el detector MR345, situado a 520 mm para la muestra de Eu y a 500 mm para las muestras de Tb y Ho. Todos los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente.

Los experimentos de alta presión se realizaron para el molibdato de europio desde 0 a 6 GPa para una sola carga. En esta propuesta también se pretendía investigar otros compuestos que no corresponden a este trabajo. En el experimento realizado para la otra propuesta, el molibdato de terbio fue medido de 0 a 6 GPa en tres cargas diferentes. En el caso del molibdato de holmio el rango de presiones fue de 0 a 14 GPa en dos cargas diferentes. Aproximadamente se dedicó un día a la medida de cada compuesto, midiendo varias muestras de cada uno y realizando la descompresión desde diferentes presiones. Las presiones experimentales se dan de forma detallada en la Tabla 3.2. Las intensidades observadas se integraron en función de 2θ , a fin de obtener los perfiles de difracción unidimensionales (1D) convencionales. Se utilizó el programa informático FIT2D [43] para la reducción preliminar de los datos.

Tabla 3.2: Presiones experimentales para diferentes ejecuciones de las fases β' del $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ y $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$.

	$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$
1° Compresión (GPa)	0, 0.17, 1.12, 1.8, 2.23, 3.0, 4.0, 4.97	0.3, 1.2, 1.8, 2.6, 2.8, 3.1, 3.3, 3.9, 4.2, 4.4, 6.1	1.8, 2.1, 2.5, 2.8, 3.5, 3.8, 6.8, 8, 10.4, 12.4
1° Descompresión (GPa)	Presión ambiente	Presión ambiente	9.5, 6.3, 2.5, Presión ambiente
2° Compresión (GPa)		1.7, 2.2, 3.7, 4.8	0.4, 0.8, 1.6, 2.3, 2.6, 3.4
2° Descompresión (GPa)		4.5	2.8, 1.6, 0.6, Presión ambiente
3° Compresión (GPa)		4.5, 5.3, 6.1	

Capítulo 4

Análisis de Resultados y Conclusiones

Summary of the Chapter 4

Before analysing and discussing the results of both types of experiments performed in the SIDIX and in the DIAMOND facilities, we will explain the data identification procedures and their least squares refinement. The identification can be done because the expected phases are known from the ICSD database, through the CIF files and they can be simulated. Then, we can compare, by visual inspection, the simulated (calculated) and the experimental (observed) diffractograms. The phases (structural types) identified in the SIDIX experiments were: MoO_3 , Sm_2O_3 , Tb_4O_7 , $\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$, $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ and $\beta'\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. In order to confirm such phases, all diffractograms involving phases with Eu and Ho were refined by the Le Bail's method. The β' phase was identified in all diffractograms collected in the DIAMOND experiments at lower pressures and also the amorphous phase induced by higher pressures. But the most important result was the detection of new peaks around 2 GPa, in addition to those corresponding to the β' phase, which were identified and refined for the diffractograms of the samples with Ho and Eu. The analogy between the experimental diffractograms collected at SIDIX facility, with a mixture of Eu_2O_3 or Ho_2O_3 , non-stoichiometric molybdates and with the formula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ allowed the identification of these new peaks, after the irreversible phase transition induced by pressure at 2 GPa. Then, the explanations that were previously given in the bibliography about the possible transition of phases related by symmetry were, in part, discarded. Several conclusions of a general nature and on the results have been provided. Finally, the refinement of these diffractograms will allow, in the future us to plot the evolution of the lattice parameters (for β' -phase and the phases from the decomposition) with the pressure and to check the results with *ab initio* calculations. We also have to study the terbium molybdate more closely, surely with an intermediate behavior between holmium and europium molybdates.

4.1. Procedimiento para la identificación de fases

4.1.1. Bases de Datos

Existen bases de datos cristalinas, dedicadas tanto a almacenar difractogramas como a recopilar información estructural completa. La base de datos más completa de materiales cristalinos es el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). Dicha base de datos poseen programas informáticos de análisis de difracción, que comparan difractogramas experimentales que corresponden a reflexiones más intensas. En nuestro caso, las fases que esperamos son un conjunto de óxidos y molibdatos que pueden estar mezclados, y no es práctico usar esta herramienta. Otras de las bases de datos utilizadas por la comunidad internacional de cristalógrafos son:

- The Crystallography Open Database (COD). La información que recopila es aportada por Instituciones y cristalógrafos que donan las estructuras cristalinas para que puedan ser accesibles sin costo. [44]
- The American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Base de datos de estructuras de minerales accesible de forma gratuita de manera online. [45]
- Cambridge Structural Database (CSD). Esta base de datos recopila estructuras de fases orgánicas, organometálicas y complejos metálicos. [46]
- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Mantenido por FIZ Karlsruhe, contiene la información sobre estructuras cristalinas de fases inorgánicas y minerales. El acceso no es gratuito. [38]

La base de datos utilizada para buscar posibles fases de óxidos y molibdatos de tierras raras en los compuestos sintetizados ha sido la ICSD. Se realizó una búsqueda introduciendo los átomos Mo y O y sus números de oxidación, y los lantánidos desde el Eu al Ho, y guardamos los ficheros CIF de los compuestos con tipos estructurales distintos. En la Tabla 4.1 se dan los tipos estructurales, grupo espacial, parámetro de celda aproximado y las tierras raras para las que son posibles dichos tipos estructurales de óxidos y molibdatos, incluyendo aquéllos con estequiometría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Tabla 4.1: Datos cristalográficos de tipos de estructurales de la base de datos ICSD

Tipo estructural	Grupo espacial	Parámetros de red a, b, c (Å)	Ángulos α, β, γ (°)	RE
La_2O_3	P-3m1	a=3.9 Å		La-Gd
$(\text{MnFe})\text{O}_3$	Ia-3	a=11.0 Å		Ce-Ho
Sm_2O_3	C2/m	a=14.2Å, b=3.6Å, c=8.8Å,	$\beta=100$	Sm-Ho
MoO_3	Pbnm	a=4.0Å, b=13.8Å, c=3.7Å		
$\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	P-42 ₁ m	a=7.4Å, b=37.4Å, c=10Å		Sm-Ho
$\beta'\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	Pba2	a=10.0Å, b=10.4Å, c=10Å		Sm-Ho
$\alpha\text{-Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	C2/c	a=7.5Å, b=11.4Å, c=11.6Å	$\beta=100$	Sm-Dy
$\gamma\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$	Pbcn	a=13.2Å, b=9.5Å, c=9.6Å		Ho-Lu
$\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$	P-1	a=9.4Å, b=10.5Å, c=11.5Å	$\alpha=104, \gamma=109, \beta=110$	Nd-Gd
$\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$	P2 ₁ /c	a=6.9Å, b=9.7Å, c=10.5Å	$\beta=105.8$	Tb-Ho
$\text{Eu}_2\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	Pbcn	a=19.3Å, b=9.5Å, c=9.3Å		Eu, Gd
$\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$	C2/c	a=23.0Å, b=14.76Å, c=14.3Å	$\beta=105.0$	Eu, Gd
$\text{Nd}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$	C2/c	a=12.4Å, b=19.8Å, c=13.8Å	$\beta=101$	Pr-Gd

4.1.2. Ficheros CIF y simulación de fases

Las siglas CIF se refieren al Marco de Información Cristalográfica (Crystallographic Information Framework) desarrollado por la IUCr, un amplio sistema de protocolos de intercambio basados en diccionarios de datos y reglas relacionales expresables en diferentes formatos, incluido el Archivo de Información Cristalográfica con las mismas siglas (Crystallographic Information File, CIF), extendido como modelo para la comunicación de datos científicos [47]. El contenido de un fichero CIF no es puramente cristalográfico, generalmente consta de distintas partes:

- Título del trabajo, autores, abstract y comentarios.

- Parte experimental, dedicada a la obtención de los compuestos
- Entrada de la base de datos
- Datos cristalográficos: fórmula química, masa molecular, grupo espacial, símbolo de Hall, parámetros de celda, volumen de celda, nº Zero, densidad, longitud de onda de la radiación, coeficiente de absorción, temperatura, dimensiones del cristal, etc
- Colecta de datos: difractómetro, fuente de radiación, corrección de absorción, intervalo angular de medida, número de reflexiones medidas e independientes, R interno, valores máximos de θ , h , k y l , etc.
- Otros parámetros e índices relacionados con el refinamiento

Con los parámetros de la celda unidad (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , α , β , γ), la simetría dada por el grupo espacial y las posiciones atómicas de los átomos que forman la unidad asimétrica [$RE(x, y, z)$, $Mo(x, y, z)$, $O(x, y, z)$], podemos simular las posiciones de los picos de un difractograma y sus intensidades. Para ello utilizamos el programa FullProf [48], que lee directamente el fichero y construye un fichero *.pqr* en el que se introducen datos como la longitud de onda de la radiación utilizada, en nuestro caso variable entre los experimentos SIDIX y DIAMOND y parámetros del perfil. De forma casi automática tendremos el difractograma simulado (calculado) $y_c(2\theta_i)$, en cada ángulo $2\theta_i$ que corresponde a la suma de la contribución de todas las reflexiones vecinas en las posiciones $2\theta_j$ (θ_j es el ángulo de Bragg j) y viene dada por [49]:

$$y_c(2\theta_i) = \sum_j I_{cj} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \quad (4.1)$$

Siendo Ω la función utilizada para modelar el perfil de las áreas de los picos con normalización unitaria y multiplicada por el área I_{cj} de cada reflexión j . El área de dichos picos se calculará a partir de los factores de estructura de la fase cristalina que se desee simular, dados los parámetros atómicos (contenidos en los ficheros CIF) y los factores atómicos (tabulados en el programa). La función de perfil Ω más utilizada es la función de pseudo-Voigt, como ya hemos explicado en el apartado 3 de la sección 3.2.1. Para este tipo de función, la anchura β del perfil puede expresarse en términos de la anchura gaussiana y lorentziana [49].

$$\begin{aligned} \beta_L &= X \cdot \cos(\theta) + Y \cdot \tan(\theta) + Z \\ \beta_G^2 &= P \cdot \cos(2\theta) + U \cdot \tan(2\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W \end{aligned} \quad (4.2)$$

Los parámetros U y Y dan información sobre las microdeformaciones y el parámetro X sobre los tamaños de dominio y de grano. Los parámetros V y W dan cuenta de la anchura instrumental. Para la simulación, el programa FullProf dispone de sus propios parámetros de perfil que pueden modificarse.

4.2. Procedimiento del refinamiento Le Bail

La baja resolución de los difractogramas (difractogramas con poca estadística o incompletos), presentó un impedimento para conseguir refinar los parámetros atómicos al comparar las intensidades calculadas con las observadas experimentalmente.

Este tipo de refinamientos se denomina de Rietveld [49]. Por consiguiente, se recurrió al método de Le Bail [50] para poder refinar dichas intensidades del perfil completo. En este caso la intensidad en el ciclo $n+1$ $I_c^{n+1}(H)$ se calcula a partir de la intensidad del ciclo anterior siendo $y(2\theta_i)$ en el ángulo $2\theta_i$, el subíndice o se refiere a observada, c a calculada y b a *background*:

$$I_c^{1+n}(H) = \sum_i I_c^n(H) \Omega(2\theta_i) \left[\frac{y_o^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)}{y_c^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)} \right] \quad (4.3)$$

Por tanto, se necesita un primer valor de $I_c^0(H)$ antes de iniciar el primer ciclo de refinamiento. Existe una instrucción con la que el programa FullProf genera estas primeras intensidades dibujando picos y calculando sus áreas en las reflexiones de Bragg dadas por los parámetros de red iniciales, que escogimos de la base de datos. Calculamos el *background* escogiendo puntos en la base del difractograma con los que se realiza una interpolación lineal. El refinamiento por mínimos cuadrados es un proceso iterativo en el que el difractograma calculado (valores de $y_{ic}(2\theta)$) se tiene que ajustar al observado (valores experimentales $y_{io}(2\theta)$), siempre restando el *background*. Los parámetros que definen el modelo se refinan hasta que se alcanza la convergencia; determinada por la ecuación (4.4). También, se puede utilizar una expresión similar con un factor de ponderación w_i [49].

$$S = \sum_{i=1}^N [y_o(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2 \quad (4.4)$$

El sumatorio se aplica a todos los puntos de los datos del patrón de difracción. Para determinar la calidad del refinamiento realizado entre los valores observados (y_o) y calculados (y_c), se utiliza un conjunto de factores convencionales, ecuación (4.5) donde: N es el número total de puntos en el patrón menos el número total de puntos excluidos; P es el número de parámetros refinados; C es el número de funciones restrictivas estrictas; $N - P + C$ corresponde al número de grados de libertad; w_i es el peso de las observaciones, calculado como: $w_i = 1/\sigma_{oi}$, siendo σ_{oi} la varianza de y_{oi} . Teniendo en cuenta los valores obtenidos de R y las desviaciones estándares, se puede considerar que los ajustes calculados han sido satisfactorios.

$$\begin{aligned} \text{El perfil} : R_p &= 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \\ \text{El perfil ponderado} : R_{wp} &= 100 \cdot \left[\frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i |y_{oi}|^2} \right]^{1/2} \\ \text{Valor esperado} : R_{exp} &= 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i (w_i \times y_{oi}^2)} \right]^{1/2} \\ \text{Bondad del ajuste} : \chi^2 &= \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \\ \text{Las intensidades integradas} : R_{Bragg} &= 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k |I_k|} \\ \text{Los factores de estructura} : R_F &= \frac{\sum_{hkl} |F_{o,hkl}| - |F_{c,hkl}|}{\sum_{hkl} |F_{o,hkl}|} \end{aligned} \quad (4.5)$$

4.3. Análisis y discusión de los difractogramas medidos en SIDIX

4.3.1. Identificación de fases

Los difractogramas siguientes corresponden a medidas tomadas en el SIDIX de las muestras de RE=(Ho, Eu, Tb), sintetizadas en el laboratorio bajo distintos tratamientos térmicos. Además, se presentan difractogramas de las fases β' , α y γ hidratada experimentales con las estequiometría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ cedidos por el grupo de investigación CCDD.

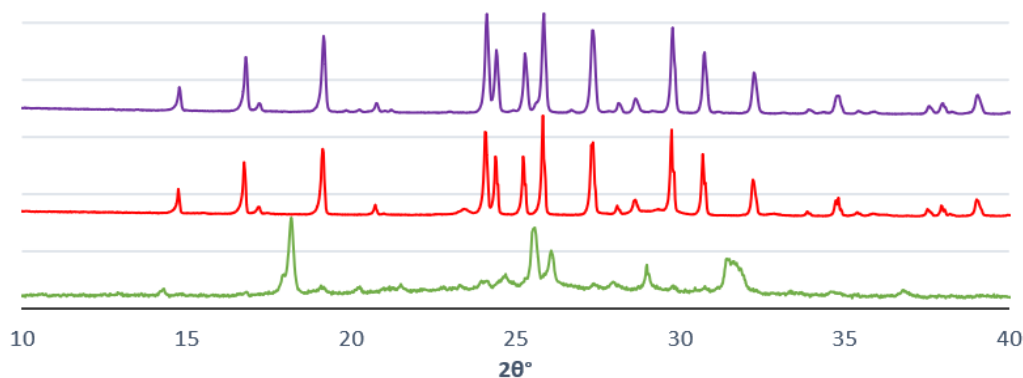


Figura 4.1: Difractogramas de molibdatos de holmio en distintas fases. De arriba a abajo: experimental $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ sintetizado a 600 °C, fase β' y γ hidratada.

En la Figura 4.1 se observa que prácticamente la totalidad de los picos del $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ sometido a 600°C corresponden con los de la fase β' , por lo que podemos decir que se ha obtenido dicha fase (primer difractograma, de arriba abajo). De hecho, para esta identificación no ha hecho falta simular las fases β' y γ hidratada porque disponíamos de difractogramas experimentales (segundo y tercer difractograma, de arriba abajo). Esto ha supuesto una ventaja porque la fase γ hidratada no está resuelta, es decir, no se conoce su estructura. Sin embargo, aparecen unos pequeños picos que no se pueden identificar con ninguna de dichas fases. Tales picos encajan muy bien con la fase $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ de la Tabla 4.1 y que fue simulada para hacer esta identificación. También aparece el óxido de holmio, todos los óxidos del tipo RE_2O_3 pudieron ser simulados. Se ha escogido este difractograma para hacer un refinamiento Le Bail y confirmar la existencia de dichas fases.

Observando el difractograma correspondiente al $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ a 650°C de la Figura 4.2 vemos que se trata de una mezcla de fases. En el segundo difractograma (de arriba a abajo) se distingue la fase α . Como en el caso anterior, hemos trazado los difractogramas experimentales de las fases α y β' del $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$, de forma que no ha hecho falta simularlos (tercero y cuarto difractograma, de arriba a abajo). La fase β' no aparece en ninguno de los difractogramas. En este caso también sirvió de ayuda disponer del difractograma experimental del Tb_4O_7 porque no existe su estructura en la base de datos del ICSD. Los picos de este óxido aparecen en los difractogramas

de las muestras con terbio sintetizados a 600°C y a 650°C (primer y segundo difractograma, de arriba a abajo, respectivamente). En el primer difractograma también se ha detectado el óxido de molibdeno y picos de los tipos estructurales $Y_2Mo_4O_{15}$ y $Eu_2Mo_4O_{15}$ de la Tabla 4.1, al comparar con los difractogramas simulados. En el caso del segundo difractograma, además de la fase α y el óxido de terbio aparecen otras fases; no han podido ser identificados todos los picos. Dada la complejidad de mezclas hemos decidido descartar su refinamiento para este trabajo y, por tanto, analizar la dependencia del β' - $Tb_2(MoO_4)_3$ donde hacíamos la hipótesis de una posible descomposición de fases en donde podían estar involucrados el óxido de terbio y molibdatos no estequiométricos.

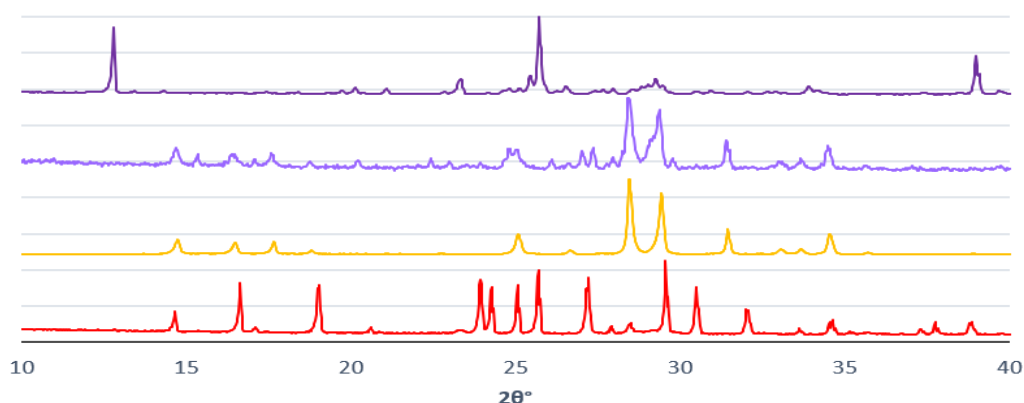


Figura 4.2: Difractogramas de molibdatos de terbio en distintas fases. De arriba a abajo: experimentales de $Tb_2(MoO_4)_3$ sintetizados a 600 °C y a 650 °C, fases α y β' puras.

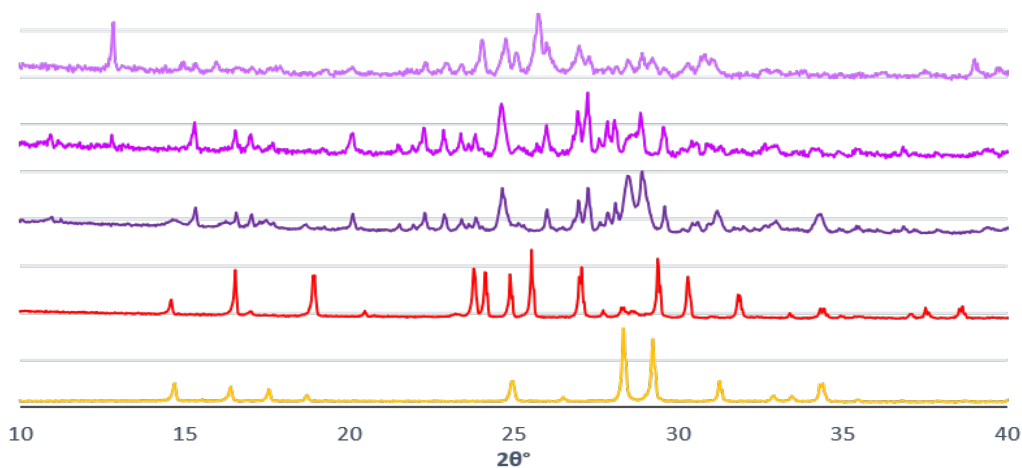


Figura 4.3: Difractogramas de molibdatos de europio en distintas fases. De arriba a abajo: experimentales de $Eu_2(MoO_4)_3$ sintetizados a 500 °C, 550 °C, 600 °C y las fases β' y α puras.

En la Figura 4.3 los dos últimos difractogramas (de arriba a abajo) también son datos experimentales cedidos por el grupo CCDD de la fase β' y la fase α . La fase α puede identificarse (de arriba a abajo) en el tercer difractograma, el óxido de molibdeno en el primero y segundo difractograma y el óxido de europio en todos

ellos. Los óxidos se identificaron al comparar con los difractogramas simulados de los tipos estructurales Sm_2O_3 y MoO_3 , Tabla 4.1. La identificación del resto de picos es complicada, sin embargo, gracias a los datos que analizaba mi compañera Nivaria en su TFG [51], al compararlos con los nuestros, pudimos identificar prácticamente todos los picos como pertenecientes a molibdatos no estequiométricos. Se decidió refinarlos con el método Le Bail y proseguir con la interpretación de la transición de fase en el caso del β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ sometido a presión.

4.3.2. Refinamiento

El refinamiento Le Bail de los difractogramas de las muestras sinterizadas a 500°C , 550°C , 600°C para el compuesto con europio se muestran en la Figuras 4.4(a), 4.4(b) y 4.4(c) y el correspondiente a la muestra de holmio a 600°C se encuentra en la Figura 4.4(d).

El trazado en rojo indica los datos observados ($y_{io}(2\theta_i)$), en negro los calculados ($y_{ic}(2\theta_i)$), la diferencia entre valores calculados y observados en azul y las reflexiones de Bragg, representadas por líneas, tendrán un color que dependerá de la fase de la que se trate. El resultado del refinamiento es muy bueno si tenemos en cuenta que se trata de difractogramas de rutina. Los valores de los parámetros R convencionales para los compuestos con europio se encuentran entre 22.9 y 44.7 % para el R_p ; 39.3 y 21 % para el R_{wp} ; 27.23 y 9.53 % para el R_{exp} ; 1.43 y 4.87 el χ^2 . En el caso del holmio estos valores serán 7.07 % para el R_p ; 8.51 % para el R_{wp} ; 5.34 % para el R_{exp} ; y 2.54 para el χ^2 . Los valores de las intensidades integradas, R_{Bragg} , para los óxidos se encuentran entre 0.557 y 4.14 %; entre 0.79 y 6.03 % para las fases no estequiométricas y en el intervalo de 0.73 y 2.72 % para las fases estequiométricas. Mientras, el factor R_f se encuentran entre 0,4 y 5.25 % para los óxidos; 0.79 y 8.33 % para las fases no estequiométricas y entre 0.48 y 3.61 % para las fases estequiométricas. Las desviaciones estándar de los parámetros de red a, b, c están entre 0 y 0.06191 Å, y para los ángulos α , β y γ entre 0 y 0.01154° . Hay que tener en cuenta que para los parámetros de red mayores de 10 Å las desviaciones estándar serán mayores, igual que para los ángulos de las fases triclinicas.

En todos los compuestos con europio se ha refinado el óxido de europio con la estructura del Sm_2O_3 . El óxido de molibdeno se refina en los compuestos sintetizados a 500°C y 550°C , mientras que no está presente en el de 600°C , ya que entorno a esta temperatura se volatiliza. El refinamiento del europio a 500°C se completa con el molibdato de europio con tipo estructural $\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$. En los compuestos sintetizados a 550°C y 600°C se refina otro molibdato no estequiométrico del tipo estructural $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. Los picos del óxido de Eu disminuyen de intensidad para estas dos últimas temperaturas, lo que es compatible con la desaparición de una fase y la aparición de otra no estequiométrica. Además en el compuesto a 600°C también aparece la fase α ; el óxido de Eu sigue perdiendo intensidad, de acuerdo con las relaciones estequiométricas de los compuestos presentes en la mezcla. En el compuesto con holmio, se ha refinado muy bien la fase con estructura del tipo $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, junto con el óxido de holmio y la fase β' del molibdato de Ho.

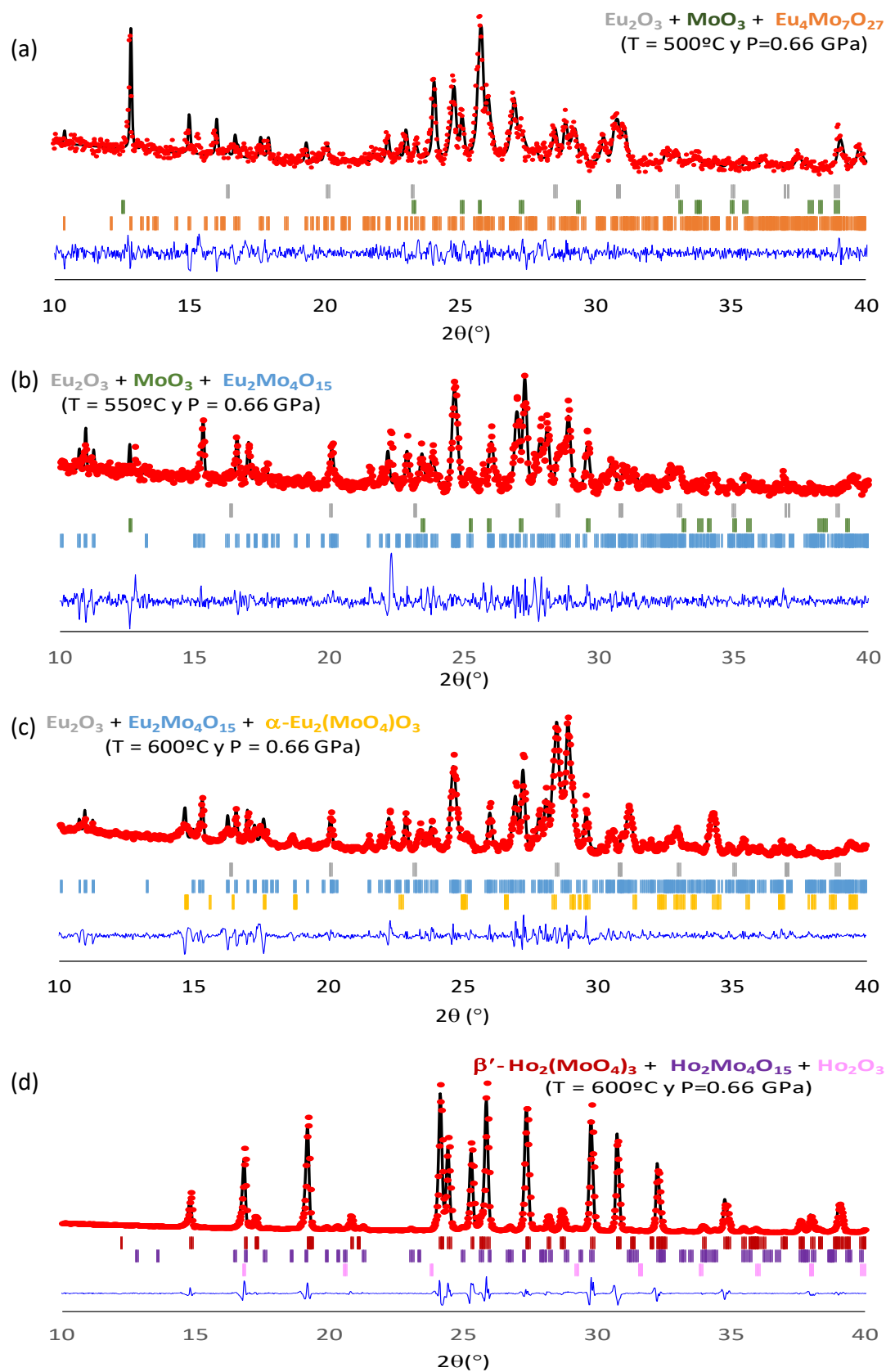


Figura 4.4: Refinamientos de los difractogramas SIDIX de los compuestos con europio a 500°C en (a), 550°C en (b) y 600°C en (c); y de los compuestos con holmio a 600°C en (d).

4.4. Análisis y discusión de los difractogramas medidos en DIAMOND

4.4.1. Identificación de fases

A continuación presentamos las medidas realizadas en el sincrotrón DIAMOND de los distintos ciclos de compresión y descompresión para los tres tipos de molibdatos estudiados. Aunque se realizaron experimentos bajo presión para las fases β' de los molibdatos de Eu, Tb y Ho, nos centraremos sólo en el análisis y discusión de los molibdatos de Eu y Ho. La evolución bajo presión de la celda unidad β' -Tb₂(MoO₄)₃ ya ha sido publicada por el grupo CCDD [25], incluso se hicieron cálculos *ab initio* que permitieron comprobar la excelente relación entre los parámetros de red teóricos y los experimentales. Hemos decidido no repetir el trabajo de refinar los datos de este compuesto que sigue perteneciendo a la fase β' hasta 2 GPa, presión en la que se induce la esperada fase δ . Sin embargo, esta fase δ podía consistir en una superred distorsionada en el que el parámetro **a** se duplicaba. El grupo espacial Pba2 puede tener un subgrupo del tipo i con el mismo grupo espacial, pero con el parámetro **a** o el **b** duplicados (en ambas direcciones se tienen los mismos elementos de simetría). Esta hipótesis, que no ha sido completamente demostrada, pierde peso si la transición de fase no es completamente reversible y no explica la repentina amorfización del compuesto a presiones relativamente bajas. Por otro lado, los difractogramas obtenidos para las dos muestras de compuesto con Tb son mezclas de fases muy complejas que no vimos conveniente identificar, era más difícil proponer posibles fases para la descomposición en molibdatos no estequiométricos de este compuesto que para los β' -Eu₂(MoO₄)₃ y β' -Ho₂(MoO₄)₃. Además se suma la dificultad de identificar el Tb₄O₇ porque no lo podemos simular a presiones por debajo de la ambiental. En el futuro debemos revisar la posible descomposición inducida por presión en la fase β' del molibdato de Tb.

En la Figura 4.5(a) se presentan los difractogramas de dos experimentos de compresión del β' -Ho₂(MoO₄)₃. En la primera compresión se llega prácticamente a la amorfización, por lo que no presentamos la descompresión. Hasta 2.5 GPa los patrones de difracción corresponden a la fase β' , cuyos picos se desplazan hacia ángulos más grandes por efecto de la compresión de la celda unidad. Después de 5 GPa prácticamente estamos alcanzando la amorfización, dada la clara disminución de intensidad y ensanchamiento de los picos. Después de 2.1 GPa, aparecen nuevos picos y otros sufren desplazamientos y cambios en su intensidad. Estos cambios podrían indicar la presencia de la denominada fase δ , pero los cambios continúan recordando al proceso de formación de fases en la síntesis de estado sólido.

En la segunda compresión (Figura 4.5(b)) se tomaron difractogramas a presiones mas cercanas a la transición y se realizó la descompresión desde 3.4 GPa, cuando aún no se había amorfizado. Se encontró que la descompresión no era completamente reversible y que, el difractograma tomado a 2.3 GPa se parecía mucho al primer difractograma de la Figura 4.1 medido en el SIDIX, correspondiente a la síntesis a 600°C. Por ello escogimos varios difractogramas para refinar y analizar si la transición podía consistir en una descomposición.

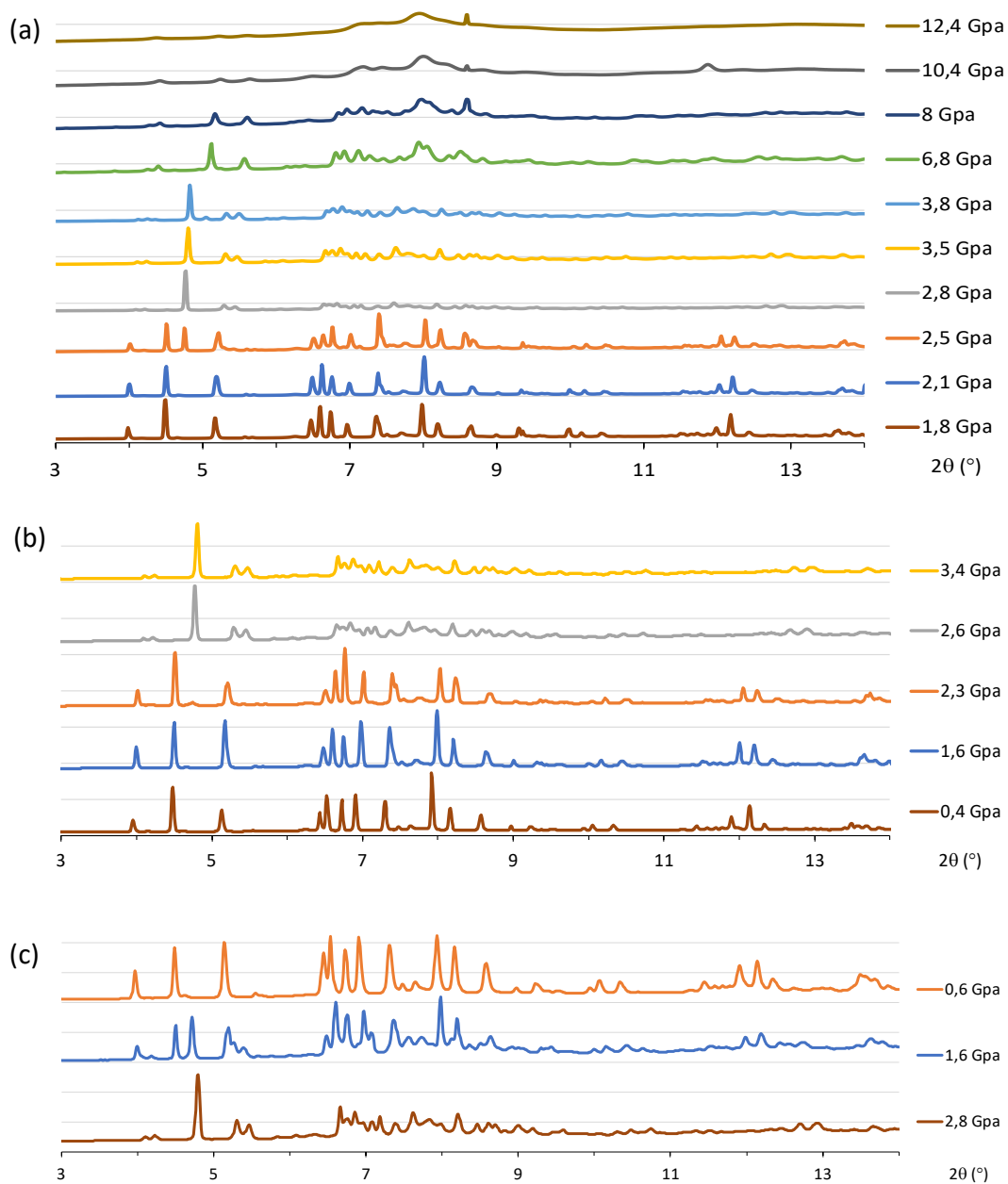


Figura 4.5: Difractogramas DIAMOND bajo presión de la fase β' - $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$: en (a) 1ª compresión, en (b) 2ª compresión y en (c) 2ª descompresión

En la Figura 4.6 se observa la compresión de la fase β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. A 5 GPa se ha llegado prácticamente a la amorfización, por lo que no presentamos los resultados de descompresión. Antes de 2.3 GPa se observa que la fase β' se comprime ya que los picos se desplazan hacia ángulos mayores. A esta presión aparecen nuevos picos y se producen cambios en las intensidades. Podría tratarse de la fase δ , pero nuevamente sospechamos que consiste en una descomposición por lo rápido que se amorfiza la muestra. Esta identificación es más compleja porque en ninguno de los difractogramas realizados en el SIDIX para el compuesto con europio se ha formado la fase β' . Sin embargo, comparamos el difractograma de 2.23 GPa con el tercer

difractograma de la Figura 4.3 correspondiente a la síntesis a 600°C medida en el SI-DIX e identificamos algunos picos como pertenecientes a las fases de molibdatos no estequiométricos. Decidimos proceder al refinamiento de este difractograma y otros a más bajas presiones.

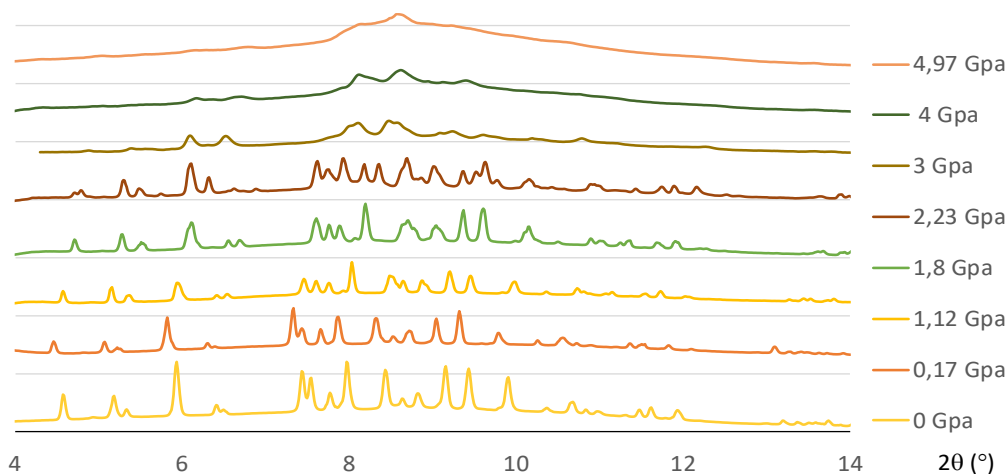


Figura 4.6: Difractogramas de la 1ª compresión de la fase β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

4.4.2. Refinamiento

Los refinamientos Le Bail de los difractogramas de las muestras sometidas a presión del β' - $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ se presentan en la Figura 4.7 y los correspondientes al β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ en la Figura 4.8. Los factores R convencionales de las fases refinadas se encuentran entre 8.9 y 15.2% para R_p , 9.77 y 12.6% R_{wp} , 5.43 y 42.52% para R_{exp} , 0.0769 y 3.52 χ^2 . Los factores R_{Bragg} se encuentran en el intervalo 0.0479 y 3.15%, mientras que el R_f oscila entre 0.0969 y 2.85%. Las desviación estándar de los parámetros de red se encuentra entre 0.0008 y 0.00394 Å, mientras que la de los ángulos tiene un valor máximo de 0.01598°.

En la Figura 4.7 se observa cómo, antes de 2 GPa, se refinó la fase β' - $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$. A 2.3 GPa además de esta fase también se refinan el Ho_2O_3 y el $\text{Ho}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, este último posee la estructura del $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ y se observa un buen ajuste. En los difractogramas correspondientes a los compuestos con europio de la Figura 4.8 se refina la fase β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ hasta los 1.8 GPa. A partir de 2.23 GPa además se refina el óxido de europio y el molibdato no estequiométrico $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. Con estos resultados se puede decir con bastante seguridad que la transición de fase de los compuestos β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ alrededor de 2 GPa consiste en una descomposición en óxido de tierra rara y un molibdato no estequiométrico $\text{RE}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ que es diferente dependiendo del radio de la tierra rara. No nos hemos detenido en conocer la relación de simetría entre ambas fases polimorfas, aunque a primera vista no parece haberla. Esta descomposición explica mejor el hecho de que se produzca una amorfización a presiones tan baja y que después de la transición no se recupere completamente la fase β' .

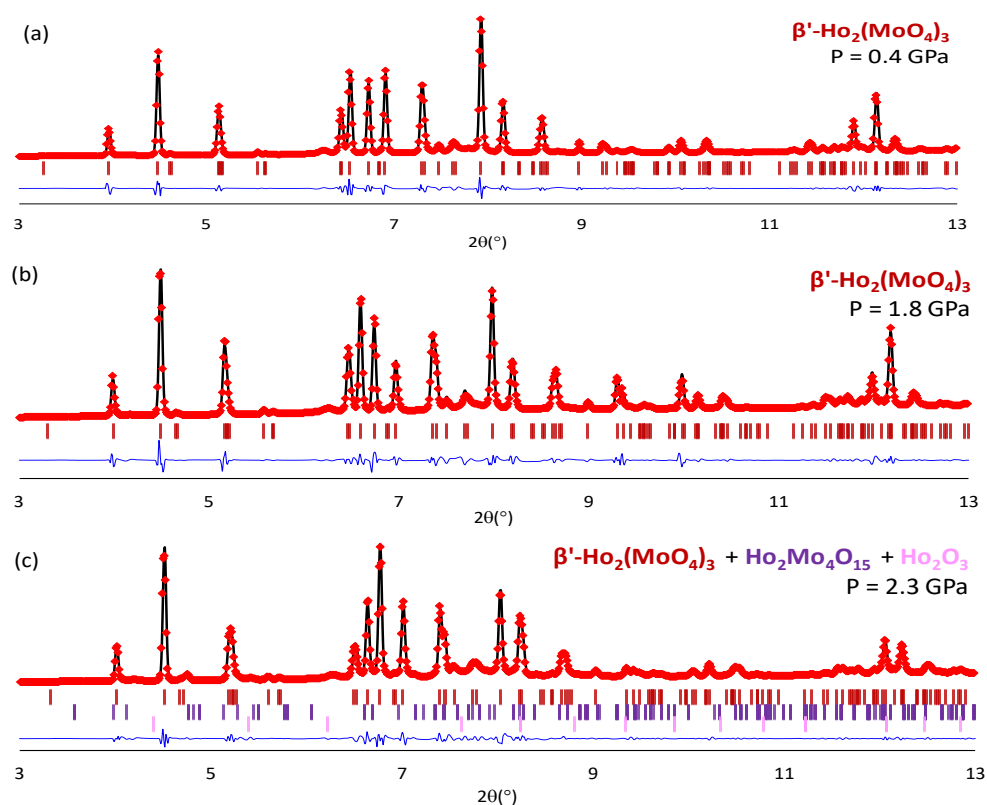


Figura 4.7: Refinamientos de los difractogramas a presiones seleccionadas de la fase β' - $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$: (a) P=0.4 GPa, (b) P=1.8 GPa y (c) P=2.3 GPa.

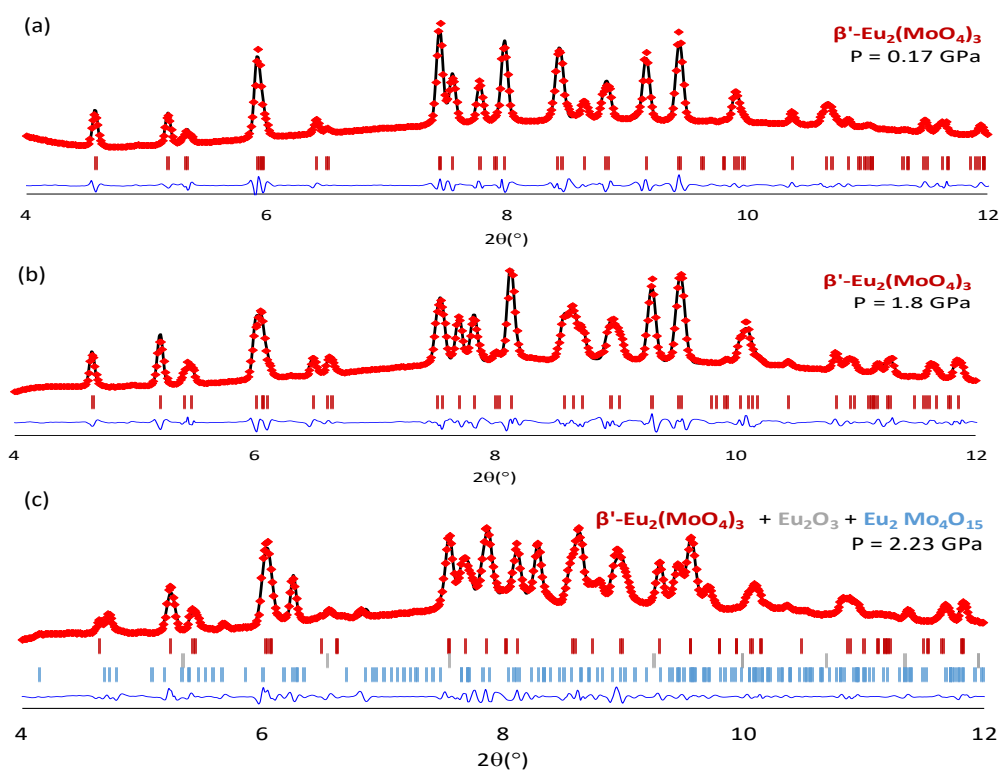


Figura 4.8: Refinamientos de los difractogramas a presiones seleccionadas de la fase β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$: (a) P=0.17 GPa, (b) P=1.8 GPa y (c) P=2.23 GPa.

4.5. Conclusiones

La síntesis modificada (tras la aplicación de presión y adelantando la temperatura de sinterización) de los compuestos con fórmula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ (con RE= Eu, Ho y Tb) en los que se espera la fase β' , α o γ ha dado lugar a diferentes mezclas de fases donde aparecen además de los óxidos de molibdeno, óxidos de tierras raras y algunas fases de molibdatos no estequiométricos con distintas fórmulas químicas. La identificación de dichos molibdatos y su refinamiento ha servido para poder predecir transiciones de fase inducidas por presión.

En particular, a 600°C se forma la fase β' del molibdato de Ho mezclada con óxido de holmio y el molibdato no estequiométrico con tipo estructural $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. Se han identificado y refinado las tres fases para confirmar su presencia. Cuando se somete a presión la fase β' pura, se produce un cambio de fase alrededor de 2.3 GPa que interpretamos como el comienzo de una descomposición en el mismo óxido y molibdato no estequiométrico obtenido en el laboratorio, gracias a la identificación y refinamiento de dichas fases. A partir de 5 GPa, aparece una clara amorfización. Si se realiza la descompresión de la muestra antes de la amorfización no se recupera completamente la fase β' .

En el caso de los compuestos sintetizados con europio se obtuvieron tres muestras con distinto tratamiento térmico: 500°C, 550°C y 600°C. Las distintas mezclas conseguidas se identificaron y refinaron con las fases: Eu_2O_3 , MoO_3 , $\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$, $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ y $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Al someter a presión la fase β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ pura, se detectó una transición de fase entorno a 2.23 GPa que interpretamos como el comienzo de una descomposición en Eu_2O_3 y $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. A partir de 5 GPa aparece una clara amorfización.

El molibdato de terbio deberá tener un comportamiento intermedio entre los anteriores. También se detectaron picos de óxido de terbio, molibdeno y otros compuestos, pero no se hizo la identificación completa ni el refinamiento. Además, al someterlo a presión, se detecta la transición de fase y la amorfización.

Es necesario seguir profundizando en la hipótesis de la descomposición, en lugar de la aparición de una nueva fase relacionada por la simetría muy distorsionada. El hecho de la rápida amorfización y que la transición no es completamente reversible refuerzan esta nueva hipótesis.

4.6. Trabajo futuro

Hemos descrito las estructuras cristalinas de las tres fases involucradas en la formación de compuestos con estequiometría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ entre los tipos de experimentos y hemos previsto y buscado en la base de datos los posibles tipos estructurales de los compuestos no estequiométricos. El conocimiento de las estructuras cristalinas y las relaciones de simetría es fundamental para entender las transiciones de fase en estado sólido. Seguramente, profundizando un poco más podríamos encontrar relaciones grupo sub-grupo entre polimorfos y/o motivos estructurales comunes que ayuden

a interpretar las transiciones de fase.

El refinamiento Le Bail es la mejor opción cuando se requiere comprobar que las fases identificadas son correctas y se desea hacer un seguimiento de las transiciones de fase y amorfización inducidas por presión. En particular, las mezclas de fases pueden quedar cuantitativamente identificadas dado que, aunque no se puede determinar con exactitud su estructura cristalina en función de la temperatura y, al ser conocida, puede calcularse con muy buena aproximación el porcentaje de fase que habría en la mezcla. También, a partir de los parámetros de red refinados puede calcularse el volumen de celda de las fases de las mezclas por átomo y comprobar si tales volúmenes disminuyen al comprimirse dicha mezcla.

Para asegurar la hipótesis planteada deberíamos identificar en los compuestos con terbio molibdatos no estequiométricos y representar la dependencia con la presión de las celdas unidades de todas las fases implicadas.

La representación de las curvas de estabilidad de energía frente al volumen pueden ayudar a comprobar si las fases de molibdatos no estequiométricos y los óxidos de tierra rara son más estables a presiones alrededor de 2 GPa que las fases con estequiometría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$. Tener los resultados para los tres compuestos (Ho, Eu y Tb) nos permitiría también conocer la dependencia de la compresión, la descompresión y amorfización de estos compuestos con el radio iónico de las tierras raras.

Referencias

- [1] LH Brixner, JR Barkley, and W Jeitschko. Rare earth molybdates (vi). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 3:609–654, 1979.
- [2] M Maczka, AG Souza Filho, W Paraguassu, PTC Freire, J Mendes Filho, and J Hanuza. Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates. *Progress in materials science*, 57(7):1335–1381, 2012.
- [3] Fanny RM Hitchcock. The tungstates and molybdates of the rare earths. *Journal of the American Chemical Society*, 17(7):520–537, 1895.
- [4] Hans J Borchartd and Paul E Bierstedt. $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: A ferroelectric laser host. *Applied Physics Letters*, 8(2):50–52, 1966.
- [5] LE Cross, A Fouskova, and SE Cummins. Gadolinium molybdate, a new type of ferroelectric crystal. *Physical Review Letters*, 21(12):812, 1968.
- [6] Wolfgang Jeitschko. A comprehensive x-ray study of the ferroelectric–ferroelastic and paraelectric–paraelastic phases of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(1):60–76, 1972.
- [7] JD Axe, B Dorner, and G Shirane. Mechanism of the ferroelectric phase transformation in rare-earth molybdates. *Physical Review Letters*, 26(9):519, 1971.
- [8] V Dvořák. The origin of the structural phase transition in $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *physica status solidi (b)*, 45(1):147–152, 1971.
- [9] Pierre Toledano and Jean-claude Toledano. *Landau Theory Of Phase Transitions, The: Application To Structural, Incommensurate, Magnetic And Liquid Crystal Systems*, volume 3. World Scientific Publishing Company, 1987.
- [10] ET Keve, SC Abrahams, K Nassau, and AM Glass. Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate $\beta\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Solid State Communications*, 8(19):1517–1520, 1970.
- [11] Seiji Kojima and Terutaro Nakamura. Electro-optical properties of gadolinium molybdate. *Physical Review B*, 18(1):453, 1978.
- [12] Tatsuya Nakamura and Etsuro Sawaguchi. Elastic and piezoelectric properties of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(7):2323–2328, 1981.

-
- [13] AA Kaminskii, AV Butashin, H-J Eichler, D Grebe, R Macdonald, K Ueda, H Nishioka, W Odajima, M Tateno, J Song, et al. Orthorhombic ferroelectric and ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal—a new many-purposed nonlinear and optical material: efficient multiple stimulated raman scattering and cw and tunable second harmonic generation. *Optical Materials*, 7(3):59–73, 1997.
- [14] Kenji Shinozaki, Hiroki Tsuchiya, Tsuyoshi Honma, Koji Ohara, Hirokazu Masai, Toshiaki Ina, and Takayuki Komatsu. Structural origin of high-density $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ glass and low-density β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal: a study conducted using high-energy x-ray diffraction and exafs at high temperatures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(5):055705, 2019.
- [15] Sergio Rodríguez Rodríguez et al. Estudio de las propiedades eléctricas del sistema molibdato de lantano-erbio. TFG Junio 2020.
- [16] David H Templeton and Allan Zalkin. Crystal structure of europium tungstate. *Acta Crystallographica*, 16(8):762–766, 1963.
- [17] LH Brixner. π -gmo: Another modification of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Materials Research Bulletin*, 7(9):879–882, 1972.
- [18] A Jayaraman, SK Sharma, Z Wang, SY Wang, LC Ming, and MH Manghnani. Pressure-induced amorphization of $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$: a high pressure raman and x-ray diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(7):827–833, 1993.
- [19] Vladimir Dmitriev, Vitaly Sinitsyn, Ruben Dilanian, Denis Machon, Alexey Kuznetsov, Eugeny Ponyatovsky, Guy Lucazeau, and Hans Peter Weber. In situ pressure-induced solid-state amorphization in $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals: chemical decomposition scenario. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(2):307–312, 2003.
- [20] Denis Machon, VP Dmitriev, VV Sinitsyn, and Guy Lucazeau. $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystal at high pressure: Structural phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy. *Physical Review B*, 70(9):094117, 2004.
- [21] O Le Bacq, D Machon, Denis Testemale, and A Pasturel. Pressure-induced amorphization mechanism in $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Physical Review B*, 83(21):214101, 2011.
- [22] Akhilesh K Arora, VS Sastry, P Ch Sahu, and TA Mary. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(7):1025, 2004.
- [23] Akhilesh K Arora, Takehiko Yagi, Nobuyoshi Miyajima, and TA Mary. Amorphization and decomposition of scandium molybdate at high pressure. *Journal of applied physics*, 97(1):013508, 2005.
- [24] NP Sabalisk, Javier López-Solano, C Guzmán-Afonso, David Santamaría-Pérez, C González-Silgo, Andrés Mújica, Alfonso Muñoz, Plácida

- Rodríguez-Hernández, Silvana Radescu, Xavier Vendrell, et al. Effect of pressure on $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ with a modulated scheelite-type structure. *Physical Review B*, 89(17):174112, 2014.
- [25] C Guzmán-Afonso, J López-Solano, C González-Silgo, SF León-Luis, E Matesanz, and A Mujica. Pressure evolution of two polymorphs of $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. *High Pressure Research*, 34(2):184–190, 2014.
- [26] JSO Evans, TA Mary, and AW Sleight. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family, 1997.
- [27] C González-Silgo, C Guzmán-Afonso, VM Sánchez-Fajardo, S Acosta-Gutiérrez, A Sánchez-Soares, ME Torres, N Sabalisk, E Matesanz, and J Rodríguez-Carvajal. Polymorphism in $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Powder Diffraction*, 28(S2):S33, 2013.
- [28] Uned. https://www2.uned.es/cristamine/cristal/crist_elemsimet.htm.
- [29] Unión Internacional de Cristalografía. <https://www.iucr.org/>.
- [30] Cristalografía Geométrica Tema 5. http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/690/mod_resource/content/1/1C_C11812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/5.pdf.
- [31] Ulrich Müller. *Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry*, volume 18. OUP Oxford, 2013.
- [32] Polimorfismo (ciencia de materiales). [https://es.wikipedia.org/wiki/Polimorfismo_\(ciencia_de_materiales\)#Politipismo](https://es.wikipedia.org/wiki/Polimorfismo_(ciencia_de_materiales)#Politipismo).
- [33] Allan Zalkin and David H Templeton. X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40(2):501–504, 1964.
- [34] Alla Arakcheeva and Gervais Chapuis. Capabilities and limitations of a (3+d)-dimensional incommensurately modulated structure as a model for the derivation of an extended family of compounds: example of the scheelite-like structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(1):12–25, 2008.
- [35] Bilbao Crystallographic Server. Bilbao crystallographic server. <https://www.cryst.ehu.es/>.
- [36] SC Abrahams and JL Bernstein. Crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates. II. Diamagnetic $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. *The Journal of Chemical Physics*, 45(8):2745–2752, 1966.
- [37] JSO Evans, TA Mary, and AW Sleight. Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. *Journal of solid state chemistry*, 137(1):148–160, 1998.

-
- [38] Inorganic Crystal Structure Database. Inorganic crystal structure database. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>.
- [39] AtlasTM manual hydraulic press - 15t & 25t. <http://www.teknokroma.es/UserFiles/Espectroscopia%20IR/50AtlasManualHydraulicPresspdf>.
- [40] María Candelaria Guzmán Afonso et al. Preparation and characterization of rare earth molybdates: structure-property relation. 2015.
- [41] J Ian Langford and Daniel Louer. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 59(2):131, 1996.
- [42] Diamond Light Source. <https://www.diamond.ac.uk/Home.html;jsessionid=6BF77258EBDA8A130E5B1F8D8E5A6BEF>, 2020.
- [43] FIT2D. Data analysis program. <https://software.pan-data.eu/software/71/fit2d>.
- [44] Nick Day Department of Chemistry the University of Cambridge. The Crystallography Open Database. www.crystallography.net.
- [45] Mineralogical Society of America and the Mineralogical Association of Canada. The American Mineralogist Crystal Structure Database. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- [46] CCDC Cambridge Crystallographic Data Center. Cambridge Structural Database. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
- [47] Unión Internacional de Cristalografía. Crystallographic Information Framework. <https://www.iucr.org/resources/cif>.
- [48] The FullProf Team. Fullprof suite. <https://www.ill.eu/sites/fullprof>.
- [49] RA Young. The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystal and Oxford Science Publications, 1995.
- [50] Armel Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*, 20(4):316–326, 2005.
- [51] Nivaria Rut Ramírez Rodríguez. Reacción de estado sólido en compuestos polimorfos tipo RE₂(MoO₄)₃ monitorizados por termodiffractometría en un sincrotrón, TFG en proceso.