

TRABAJO DE FIN DE GRADO



Sección de Física

Universidad de La Laguna

*Reacción de estado sólido en compuestos
polimorfos tipo $RE_2(MoO_4)_3$
monitorizados por termodiffractometría
en un sincrotrón*

Solid state reaction in $RE_2(MoO_4)_3$ type polymorphs
monitored by thermodiffractometry in a synchrotron

Nivaria Rut Ramírez Rodríguez

2020-2021

Tutorizado por:

María Cristina González Silgo

Manuel Eulalio Torres Betancort

Abstract

This work focuses on the study of the solid-state synthesis and phase transitions of rare-earth molybdates with formula $RE_2(MoO_4)_3$ by X-Ray thermodiffraction, with powder samples. This family of compounds is interesting because it consists of up to 10 different polymorphs. Thus, their structural variety gives them important physical properties with interesting applications.

The stoichiometric mixture of the oxides MoO_3 and RE_2O_3 where $RE \equiv Nd, Sm, Eu$ y Gd were used as initial samples. Since this work is not completely experimental, we decided to introduce this family of compounds, in detail, by plotting and describing the different crystal structures of the two main polytypes: modulated scheelites, and ferroic phases. For this purpose, we made a bibliographic tour from the fundamental to modern crystallography, defining concepts such as polytypes, crystalline symmetry, space and superspace groups, modulated structures, among others.

The experiment was performed at the ESRF synchrotron (Grenoble, France); specifically, with the Spanish beamline BM25-A, six year ago. The collected data have never been fully analysed, so, it has been necessary to retrieve and review the experimental conditions and explain them in detail. While we are reviewing the experimental data, we have decided to explain how a synchrotron works and its advantages over a conventional X-ray tube. In addition, we also review some basic concepts of diffraction for describing the diffraction by crystalline powder. Regarding the experimental conditions, we distinguish between the first heating, in which the compounds with stoichiometry $RE_2Mo_3O_{12}$ were formed (from room temperature up to $900^\circ C$), and the other cooling and heating cycles, to study the phase transitions. The schedule followed for the Nd and Sm samples was similar and it consisted of more cycles than for the Eu and Gd samples, as time in these experiments is limited. The heating and cooling cycles were carefully plotted for each sample.

There were more than 100 diffractograms, so my role was to help identify and refine some of these diffractograms, in particular the pure phases and the last cycles of the refinements. Before that, I had to explain and distinguish between the phase identification and Le Bail refinement. To achieve the phase identification, we had to plot most of the diffractograms and compare them with the simulated diffractogram for each phase, whose crystal structure was obtained with the help of the ICSD database. In addition, we obtained more quantitative results, such as the lattice parameters, with Le Bail refinements of some selected phases identified at different temperatures. The most difficult work was the identification and refinement of, we believe, all the non-stoichiometric crystalline phases (including starting oxides) before the formation of the α -phase. Afterwards, it was easier to observe the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ transition at high temperature.

As we progressed in this work, we completed a phase diagram within this family of rare-earth molybdates, studying the sequence and reversibility of the phase transitions. To do so, we have taken into account the temperatures of each cycle and the ionic radii of the rare earths. Some of the phases and transitions found had not been studied before, for example, the non-reversible transitions from the β' phase, obtained at room temperature by quenching (very fast cooling to freeze the crystalline structure at ambient conditions), to the α -phase or the $La_2(MoO_4)_3$ phase, normally obtained by cooling. Along the way we have found a possible phase mixture or an incommensurable phase for the $Nd_2(MoO_4)_3$, during the heating cycle, also from the β' phase. In contrast, we have not studied the better known $\beta' \rightleftharpoons \beta'$ (ferroelectric-paraelectric) phase transition.

From the conclusions obtained we can carry out further refinements and evaluate the thermal dependence of the lattice parameters, as well as publish a scientific paper based on this work.

The work has been divided into three chapters:

The first chapter was entitled: Introduction to molybdates with $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ stoichiometry, crystal structures, polymorphisms and phase transitions. It reviews the state of the art, motivations, aims and objectives of the work and explains the organisation of the work. The second section was devoted to basic explanations of symmetry and direct lattice, crystal systems and crystal classes, space groups and the reciprocal lattice. In the third section we described the different crystals with formula $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ divided into modulated scheelites (including the $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ - and the α -phase) and the ferroelectric-ferroelastic phase and paraelectric-paraelastic phase (i.e. the ferroic phases β and β'). Finally, we described other possible molybdates with different RE/Mo ratios.

In the second chapter entitled: Diffraction techniques and experimental conditions. We focused on synchrotron radiation: storage rings and synchrotron radiation sources, the properties of synchrotron radiation and, in particular, the BM25 - X-Ray 'Beamline' from the Spanish CRG. Following sections were dedicated to the X-ray diffraction and polycrystalline samples. From a schematic diagram of a powder diffractometer, we give the experimental conditions of thermodiffraction including heating-cooling schedules.

The third chapter is devoted to the analysis of the results and discussion. First, we explain how the different phases can be identified from the experimental diffractograms. For this purpose, we modelled the complete profile with the structural data obtained from the ICSD database and compare them with experimental ones. Second, we explain the Le Bail least-squares refinement and the particular strategies. We presented and discussed the results of the first heating cycle ($\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ -phases formation) and the subsequent cooling and heating cycles (thermal evolution and phase transitions). We end this chapter with conclusions and possible future work.

Due to the very large and varied literature reviewed (more than fifty articles) and in order not to lose the work done, we added an important part in the supplementary material. Here we include the most complex descriptions, mathematical developments and some very specific definitions.

Índice

1. Introducción a los molibdatos con estequiometría $RE_2(MoO_4)_s$, estructuras cristalinas, polimorfismos y transiciones de fase.....	1
1.1. Introducción	2
1.1.1 Estado del arte.....	2
1.1.2 Motivaciones, objetivos y metas del trabajo	3
1.1.3 Organización del trabajo.....	4
1.2. Estructura cristalina y fases moduladas.....	4
1.2.1 Red directa y simetría.....	5
1.2.2 Sistemas cristalinos y clases cristalográficas	6
1.2.3 Grupos espaciales	6
1.2.4 Red recíproca	7
1.3. Estructuras cristalinas de molibdatos con fórmula $RE_2(MoO_4)_s$.....	8
1.3.1 Chelitas y chelitas moduladas	8
1.3.2 Fases ferroeléctrica-ferroelástica y paraeléctrica-paraelástica	12
1.3.3 Familia de las fases no estequiométricas.....	14
2. Técnicas de difracción y condiciones experimentales.....	15
2.1. Introducción a la radiación sincrotrón.....	16
2.1.1 Anillos de almacenamiento y fuentes de radiación sincrotrón	16
2.1.2 Propiedades de la radiación sincrotrón	17
2.1.3 Potencia irradiada.....	17
2.1.4 Líneas de haz de un sincrotrón.....	18
2.1.5 BM25 – ‘Beamline’ de rayos X, CRG español	19
2.2. Difracción de rayos X y muestras policristalinas	20
2.2.1 Difracción por cristales	20
2.2.2 Difracción de muestras policristalinas.....	22
2.2.3 Esquema de un difractómetro de polvo.....	23
2.3. Condiciones experimentales de la Termodifracción.....	24
2.3.1 Condiciones experimentales generales.....	25
2.3.2 Programas de calentamiento - enfriamiento.....	26
3. Análisis de resultados y discusión.....	28
3.1. Difractogramas experimentales y procedimiento para la identificación de fases.....	29
3.1.1 Perfil de difracción.....	29
3.1.2 Identificación de fases	29

3.1.3 Presentación de los resultados experimentales	30
3.2. Refinamiento de los difractogramas y discusión	34
3.2.1 Refinamiento Le Bail y estrategias	34
3.2.2 Primer ciclo de calentamiento	36
3.2.3 Sigüientes ciclos de enfriamiento y calentamiento: transiciones de fase.....	41
3.3. Conclusiones y Trabajos Futuros.....	42
3.3.1 Conclusiones	42
3.3.2 Trabajos futuros.....	42
Material Suplementario	45
S1. Estructuras cristalinas moduladas.....	45
S2. Difracción por una estructura modulada.....	46
S3. Elección de la celda convencional a partir de la supercelda en las chelitas	47
S4. Relación entre la ley de Bragg y las condiciones de Laue.....	48
S5. Factores de acuerdo para el refinamiento Rietveld y Le Bail convencionales	49
Referencias	50

CAPÍTULO I

Introducción a los molibdatos con estequiometría $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$, estructuras cristalinas, polimorfismos y transiciones de fase

Introduction to molybdates with stoichiometry $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$, crystalline structures, polymorphisms and phase transitions

Summary of the Chapter I

The study of rare earth molybdates became a scientific challenge in the 1960s, with the first researches on these compounds. Since then, chemists, physicists and crystallographers have been working to discover new properties and applications related to their crystal structure which is very flexible and versatile; showing one of the richest families of polymorphs known to date. We will take a brief tour, highlighting the main work carried out so far. In this part of the work, we will describe the crystalline structure, in great detail, of two of the three known polymorphs: the modulated scheelites and the ferroic phases. We will illustrate the different phases occurring in each polytype and the cases in which structural transitions occur. In order to carry out these descriptions, we will review some basic concepts related to crystal symmetry: from crystal systems to space groups. We will also introduce more modern concepts to explain the commensurable and incommensurable modulated structures, in the context of superspace groups and from the concept of reciprocal lattice. We will expand on this information in the supplementary material. Finally, we will explain how other non-stoichiometric rare-earth molybdates can arise from ceramic or solid-state synthesis.

1.1. Introducción

1.1.1 Estado del arte

Es un hecho universalmente reconocido en ciencia de materiales que las aplicaciones prácticas impulsan la investigación moderna, donde la atención se centra en el desarrollo, por diseño o descubrimiento fortuito, de nuevos materiales con propiedades de interés tecnológico. Para conseguir nuevas funciones o mejorarlas es necesaria una profunda comprensión de la relación entre la estructura cristalina y las propiedades de los materiales investigados. Por ejemplo, se han publicado varios trabajos sobre el estudio y desarrollo de interesantes propiedades de transporte electrónico y luminiscencia, que pueden controlarse y mejorarse alterando estructuralmente la red cristalina a través de la sustitución total o parcial de cationes o aniones [1-4]. Muchas de estas propiedades se asocian principalmente a las distorsiones producidas en las estructuras cristalinas que combinan aniones tetraédricos XO_4 y grupos poliédricos AO_x ($x = 6 - 8$) que pueden deformarse. Tales distorsiones se propagan cambiando también la distribución electrónica a lo largo de la red lo que afectaría tanto a sus propiedades eléctricas como ópticas [5].

Por otra parte, la posibilidad de cambiar el tamaño de una nanopartícula o un nano-dominio se convierte en un nuevo parámetro que permite modificar las propiedades de un nanomaterial. Por ejemplo, las transiciones de fase (fenómeno colectivo) en pequeños *clusters* también ocurren, aunque con mayor dificultad de predicción, y pueden presentarse diferentes isómeros estructurales coexistiendo en un mismo rango de temperaturas. El estudio de la evolución de las estructuras cristalinas bajo presión y temperatura puede ayudar a profundizar en el comportamiento de los nanomateriales [5].

En particular, la familia de trimolibdatos de metales trivalentes $A_2(MoO_4)_3$ ($A = Y, Sc, Al$, tierra raras) es conocida y está siendo investigada por presentar una gran variedad estructural con polimorfos pertenecientes a distintos politipos a temperatura ambiente y en condiciones no ambientales. En el caso en el que el catión A sea una tierra rara, se conocen al menos diez estructuras cristalinas diferentes desde temperatura ambiente hasta sus respectivos puntos de fusión y desde 0 GPa hasta la amorfización [6]. La flexibilidad de sus estructuras cristalinas hace posible la expansión térmica negativa, compresión negativa, las transiciones de fase y otras anomalías térmicas y/o bajo presión.

Esta diversidad estructural proporciona a esta familia de compuestos una gran cantidad de propiedades físicas, la mayoría de ellas de carácter no lineal: ferroelectricidad, generación de segundo armónico, expansión térmica negativa, entre otras; con aplicaciones tecnológicas en diferentes campos. También se añade el interés por sus propiedades ópticas especialmente relacionadas con la luminiscencia de las tierras raras [6]. Ejemplos muy conocidos de interesantes propiedades son:

- La conducción por ion trivalente en molibdatos con la estructura del $Sc_2(WO_4)_3$ [7]
- El fenómeno de *up conversion* en el molibdato de lantano codopado con erbio e iterbio [8]
- La ferroelectricidad en molibdatos de samario y gadolinio, donde se pueden escribir líneas por irradiación láser en superficies vítreas que tienen inmersos cristalitos de estos compuestos [9]

A temperatura ambiente y dependiendo del radio iónico de la tierra rara y de las condiciones de síntesis, todas las estructuras cristalinas conocidas en esta familia pertenecen a tres politipos sin relación de simetría entre ellos [10]. Dentro de cada politipo, se distinguen compuestos isomorfos, es decir, no isoestructurales, que sí están relacionados por simetría:

1) **Chelitas moduladas**: la investigación en esta familia es de gran interés, porque, presentan gran estabilidad, fácil preparación y ventajas en sus propiedades ópticas y electrónicas respecto a las chelitas y estructuras relacionadas.

2) **Fases ferroeléctricas**: recientemente, los investigadores buscan acoplar la ferroelectricidad con otras propiedades funcionales ya que ofrecerían posibilidades prometedoras aun inexploradas. En este contexto surgen los compuestos multiferroicos en donde se combinan el ferromagnetismo, la ferroelectricidad y la ferroelasticidad.

3) Fases con **expansión térmica negativa (NTE)**: las principales razones por las que los materiales con NTE han atraído gran interés entre las comunidades científicas y de ingeniería, son sus posibles aplicaciones como *material de relleno* en *composites* de expansión térmica controlada.

Más citas sobre esto se pueden encontrar en el capítulo 8: “*The electrical and structural study of compounds with modulated scheelite-type structure at high temperature*” del libro “POLARONS: RECENT PROGRESS AND PERSPECTIVES”, publicado en 2018, en donde se recoge una buena parte de la investigación más reciente que ha realizado el grupo de investigación CCDD (Crecimiento, Caracterización y Difracción de Materiales Dieléctricos) al que pertenecen los tutores de este Trabajo Fin de Grado [11].

1.1.2 Motivaciones, objetivos y metas del trabajo

Tal como hemos comentado, se suele dividir a esta familia de compuestos en tres tipos estructurales sin aparente relación de simetría entre sí y, además, con propiedades físicas y aplicaciones tecnológicas muy diferentes. Esto ha motivado a que los investigadores normalmente se centren en el estudio de cada grupo de forma independiente. No conocemos ningún grupo de investigación que actualmente esté interesado en la familia completa. De hecho, no se conoce un diagrama de fases completo que explique el comportamiento térmico y bajo presión que implique a todos los tipos estructurales que aparecen con dicha fórmula química.

La primera de nuestras motivaciones es contribuir en la construcción de un diagrama de fases completo dentro de esta familia, tal y como se ha propuesto desde el grupo de investigación CCDD. Pretendemos conocer la secuencia y reversibilidad de las transiciones entre las fases $\beta - \beta'$ (fases paraeléctrica-ferroeléctrica) y la fase α o la fase del $La_2(MoO_4)_3$ (fases chelitas moduladas) en sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento. También estamos interesados en cómo se forman dichas fases partiendo de los óxidos de molibdeno y de tierra rara porque se prevee que aparezcan otros molibdatos no estequiométricos que permitan abrir nuevas vías de investigación.

Conocer los rangos de estabilidad de las distintas fases en función de la temperatura y del radio iónico de las tierras raras es muy importante para profundizar en la correlación entre las propiedades físicas y la estructura cristalina de esta familia de compuestos. Por otra parte, entender los mecanismos de transición entre fases es un reto que sigue activo en nuestros días dentro del estudio de los nanomateriales [12].

Aprovechar los datos obtenidos en el experimento de termodifracción realizado en el ESRF (European Synchrotron Research Facility) hace seis años, gran infraestructura emplazada en Grenoble (Francia) [13] es nuestro objetivo y principal motivación. Estos datos están siendo analizados por el grupo CCDD, pero debido a la gran cantidad de difractogramas obtenidos con fases y mezcla de fases muy diversas, hace necesario la colaboración de más investigadores.

Además, identificar diferentes fases cristalinas en los patrones de difracción tomados a diferentes temperaturas durante la formación de las mismas, a partir de los óxidos precursores, y en los

diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento y, posteriormente, refinar los parámetros de red, es una buena forma de introducir a un físico en el campo de los materiales cristalinos, siempre que también profundice en conocimientos de cristalografía, difracción y las técnicas experimentales relacionadas.

Debido a la situación sobrevenida con la pandemia mundial que estamos sufriendo durante este año 2020, el enfoque de este trabajo también se ha visto afectado, ya que la asistencia a laboratorios físicamente o la toma de medidas experimentales, son casi inviables en estas circunstancias. Por ello, se ha hecho un mayor hincapié en la búsqueda bibliográfica para poder así completar adecuadamente aquellas cuestiones que no hemos podido realizar de forma presencial.

1.1.3 Organización del trabajo

En este primer capítulo, hemos introducido el estado del arte, de forma muy general, y explicado las motivaciones que han hecho posible este trabajo. Seguiremos con un segundo apartado donde recordaremos algunos conceptos e introduciremos otros menos conocidos de la cristalografía, con el fin de poder describir las estructuras cristalinas de las fases que vamos a estudiar en la familia de los $A_2(MoO_4)_3$, dentro del tercer apartado de este trabajo. Además de realizar esta descripción, aprovecharemos para resaltar cuestiones abiertas sobre estos compuestos en la línea de investigación en la que este trabajo está inmerso.

En el segundo capítulo, dedicado a la parte experimental y dentro del cuarto apartado, explicaremos en qué consiste la radiación sincrotrón y cómo son las líneas de haz donde se realizaron los experimentos cuyos datos analizaremos en este trabajo. El quinto apartado tratará sobre las bases de la difracción de rayos X , que provienen de dicha radiación sincrotrón y su aplicación en muestras policristalinas. En el apartado seis, expondremos las condiciones experimentales, tanto de la difracción, como de los ciclos de calentamiento y enfriamiento a las que fueron sometidas las muestras para su síntesis y para estudiar las transiciones de fase.

El tercer y último capítulo, está dedicado al análisis de datos y la discusión de los resultados. En el, se describen los perfiles de difracción para poder explicar cómo se procede a la identificación de fases cristalinas. En este apartado se presentan una importante selección de los difractogramas obtenidos. Además, se explica en qué consiste y se presentan los resultados de los refinamientos Le Bail, con los que se obtienen los parámetros de red y la estructura cristalina de las distintas fases a diferentes temperaturas de los compuestos estudiados. La discusión de los resultados se desarrollará también en este apartado y terminaremos con un último apartado donde se exponen las conclusiones del trabajo y su posible continuidad en el futuro.

1.2. Estructura cristalina y fases moduladas

En el año 2011, se le otorgó al científico Daniel Shechtman el premio Nobel de Química por el descubrimiento de los cuasicristales [14]. Sin embargo, esta premonición científica la estudió dos siglos antes el geólogo Romé a través del estudio de los minerales, donde observó estructuras aperiódicas que violaban las restricciones cristalográficas conocidas [15]. Este descubrimiento supuso un cambio radical del concepto que los científicos tenían de la materia sólida. Shechtman demostró que es posible la existencia de sólidos con un alto grado de ordenamiento en sus átomos sin necesidad de que dicho ordenamiento sea periódico. Algunos de estos cristales se encuentran en el Museo de Geología de la UCM (Universidad Complutense de Madrid), pertenecientes al departamento de Cristalografía y Mineralogía. El modelo más enigmático es el dodecaedro piramidal,

considerado un modelo singular y etiquetado como “simetría pentagonal” hasta que fueron descubiertos los cuasicristales [16].

Un cristal se puede definir como un material que, en esencia, presenta un patrón de difracción muy bien definido. La mayor intensidad que aparece en un difractograma se debe a los picos agudos de Bragg, además del siempre presente *scattering* o la dispersión difusa. En todos los casos, la posición de los picos de difracción se puede expresar como:

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + \dots + h_{3+d} \mathbf{a}_{3+d}^* \quad (1.1)$$

Siendo \mathbf{a}_i^* parámetro de celda; $i = 1, \dots, 3 + d$. Las posiciones de los picos se pueden identificar con los coeficientes enteros h_i . Los cristales convencionales son una clase especial, aunque muy extensa para la que $i = 3$ ó $d = 0$.

Lo interesante de esta definición es que incorpora a los denominados cristales aperiódicos, aunque, aparentemente, no presenten simetría traslacional. Hay cuatro clases de estructuras aperiódicas que pueden solaparse: las estructuras moduladas inconmensurables, los cristales composite inconmensurables, los cuasicristales y las estructuras magnéticas inconmensurables. Antes de describir las fases que vamos a trabajar, conviene repasar algunos conceptos de cristalografía. En el material suplementario [S1] se completará esta descripción en el contexto de las estructuras moduladas.

1.2.1 Red directa y simetría [17]

La red directa convencional representa la triple periodicidad de una estructura ideal, perfecta y periódica de un cristal real finito. Cualquier punto de la red dado por el vector de posición \mathbf{r} se genera con vectores no coplanares \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} (en adelante \mathbf{a}_i siendo $i = 1, 2, 3$) denominados parámetros de red y que definen un paralelepípedo conocido como celda unidad. El conjunto de vectores \mathbf{r} representa la simetría traslacional de los elementos del cristal.

Denominamos celdas primitivas a aquellas que contienen un punto de la red y celdas no primitivas o múltiples a las que contienen más de un punto de la red. Las celdas no primitivas se utilizan para describir lo que se denominan *redes centradas*. Las redes centradas contienen puntos de red en posiciones centradas (caras y cuerpo) de la celda unidad.

Por otro lado, una operación de simetría es conocida como una isometría, es decir, una transformación en la que dos objetos o configuraciones coinciden. Cada operación de simetría se puede representar por una matriz A que transforma un vector \mathbf{r} en otro \mathbf{r}' : $\mathbf{r}' = A\mathbf{r}$.

Las operaciones de simetría se subdividen en dos clases diferenciadas:

1. Relacionan objetos congruentes: traslaciones, rotaciones y rotaciones helicoidales.
2. Relacionan objetos enantimorfos (enantimorfos): inversiones, reflexiones, reflexiones con deslizamiento, rotoinversiones.

Un elemento de simetría es una entidad geométrica alrededor de la cual tienen lugar una o más operaciones de simetría y corresponde al lugar geométrico de los puntos que quedan inmóviles por estas operaciones (ejes de rotación propios e impropios, planos de reflexión y centros de simetría). El conjunto de elementos que pertenecen a un *grupo de simetría*, y dejan invariante al punto con coordenadas (000), se denomina *grupo puntual*.

1.2.2 Sistemas cristalinos y clases cristalográficas [18]

Un sistema cristalino es una clase de grupo puntual. Dos grupos puntuales pertenecen al mismo sistema cristalino si las redes utilizadas para describir el cristal son las mismas. El sistema cristalino de un cristal está determinado por su grupo puntual, pero no siempre por su red. Los siete sistemas cristalinos son: cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico.

Los grupos puntuales cristalográficos o clases cristalográficas son los grupos matemáticos compuesto por los elementos de simetría (asociados a las operaciones de simetría) que dejan al menos un punto invariante y la estructura del cristal, aparentemente sin cambiar. Hay 32 posibles clases cristalinicas que pueden ser clasificadas dentro de los siete sistemas cristalinos.

1.2.3 Grupos espaciales [17]

Cuando un sistema cristalino se combina con los diferentes tipos de redes centradas se obtienen todas las posibles redes espaciales. Ellas describen la disposición geométrica de los puntos reticulares y, por tanto, la simetría traslacional del cristal. En tres dimensiones hay 14 redes de Bravais y se diferencian por su diferente simetría traslacional.

El grupo espacial describe completamente las diferentes simetrías que puede adoptar un cristal. El grupo espacial de una estructura cristalina en tres dimensiones se construye mediante la combinación de los 32 grupos puntuales cristalográficos (clases cristalinicas) y las 14 redes de Bravais. Esto da como resultado un grupo espacial en donde se combinan la simetría traslacional de las celdas unidad, incluyendo las redes centradas, las operaciones del grupo puntual de simetría y dos nuevas operaciones de simetría, que también presentan simetría traslacional: ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Así, las operaciones de simetría traslacional serán:

- 1) Traslaciones puras, que mueven a un punto a lo largo de un vector
- 2) Ejes helicoidales, los cuales rotan al punto alrededor de un eje mientras lo trasladan paralelamente a dicho eje
- 3) 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. Así, 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. Los elementos de simetría en el espacio 3D tendrán la forma $\{R|\mathbf{L} + \mathbf{r}\} = \{R|l_1 + r_1, l_2 + r_2, l_3 + r_3\}$, donde R es un operador rotacional, l_i son las componentes del vector traslación \mathbf{L} y r_i son fracciones distintas de cero para planos de deslizamiento y ejes helicoidales. Las matrices R forman un grupo puntual que es la base del grupo espacial; la red debe ser simétrica bajo el grupo puntual. Hay muchas formas de nombrar a los grupos espaciales. Destacaremos las tres principales:

1) *Número*. La IUCr (Unión Internacional de Cristalografía) publica las tablas de todos los tipos de grupos espaciales y le asigna a cada uno un número de 1 a 230. El número es arbitrario excepto que los grupos con el mismo sistema cristalino tiene números consecutivos.

2) *Símbolo Internacional en la notación de Hermann-Mauguin*. Esta notación describe la red y algunos generadores del grupo. Tiene una forma corta llamada el símbolo corto internacional que es uno de los más comúnmente utilizado en cristalografía, y usualmente 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*). 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. De éstos, el primero denota la simetría a lo largo del eje mayor, el segundo el que tenga importancia secundaria y el tercero la simetría en otra dirección. Notar que no aparece el sistema cristalino, explícitamente, aunque este es único para cada grupo espacial.

3) *La notación de Schönflies*. Esta anotación es la más antigua y se compone de una letra mayúscula, característica del grupo puntual acompañada de un superíndice adicional (1, 2, 3, ...) en el mismo orden que su número internacional. Este superíndice no nos proporciona información adicional sobre los elementos de simetría del grupo espacial, sino que está relacionado con el orden en que Schönflies derivó los grupos espaciales. A veces puede ir acompañado de uno o más subíndices: uno de ellos numérico y el otro una letra minúscula y se escribirán siempre en este orden.

Notación Hermann-Mauguin	Notación Schönflies	Sistema cristalino (red de Bravais)
<i>C2/c</i>	C_{2h}^6	Red centrada en las caras monoclinica
<i>Pba2</i>	C_{2v}^8	Red primitiva ortorrómbica
<i>I4₁/a</i>	C_{4h}^6	Red centrada en el cuerpo tetragonal

Tabla 1. Grupos espaciales en la notación Hermann-Mauguin y Schönflies de los compuestos estudiados

La estructura cristalina se describe dando las posiciones de los átomos en la unidad asimétrica, el resto de posiciones de la celda unidad (cuyos parámetros deben suministrarse) se generan a partir de las operaciones de simetría del grupo espacial en el que se define. En dicha celda aparecen posiciones especiales por las que pasa algún elemento de simetría, los átomos en tales posiciones no aparecen tantas veces en la celda como los que están en posiciones generales, porque el elemento de simetría convierte al átomo en sí mismo.

1.2.4 Red recíproca [17]

La red directa, también puede describirse señalando determinados planos y direcciones que se definen a partir de los puntos reticulares. Para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos (planos paralelos definidos con la periodicidad de la red, es decir, el mismo espaciado reticular) se les asigna un juego de tres números que reciben el nombre de índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l). Los índices de Miller son números enteros, que pueden ser negativos o positivos, y son primos entre sí.

Interesa definir la denominada red recíproca, que se construye de la misma forma que la red directa a partir de una celda unidad base definida por los vectores: \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* (en adelante \mathbf{a}_i^* ; $i = 1,2,3$). La red directa y la red recíproca cumplen la relación de ortogonalidad: $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$. Los puntos reticulares de la red recíproca se construyen de la forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i^* \quad (1.2)$$

Como consecuencia del conjunto de definiciones que relacionan ambos espacios, el producto escalar entre un vector de la red directa $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ por un vector de la red recíproca $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ es:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = uh + vk + wl \quad (\text{ecuación del plano}) \quad (1.3)$$

Entonces, cada vector de la red recíproca está asociado a una familia de planos de la red directa, que es perpendicular a los planos de dicha familia y el espaciado entre los planos de dicha familia se define como [18]:

$$d = \frac{1}{|H|} \quad (1.4)$$

Mas adelante, en el apartado 2.2, veremos cómo se relaciona la red recíproca con los patrones de difracción. Y en el apartado (S2) se describirá la red recíproca de las estructuras moduladas.

1.3. Estructuras cristalinas de molibdatos con fórmula $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$

En este apartado, nos centraremos en explicar las estructuras convencionales y moduladas que hemos escogido para realizar este trabajo. En concreto, estudiaremos un conjunto de molibdatos con fórmula del tipo $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ (RE: Nd, Sm, Eu y Gd). Estos cuatro compuestos pertenecen a alguno de los tipos estructurales de dos de los tres politipos que hemos introducido al iniciar este trabajo. Para poder describir sus estructuras cristalinas la hemos dibujado con el programa *DIAMOND* [19]. Dicho programa utiliza ficheros con toda la información cristalográfica que se puede encontrar en la base de datos ICSD [20]. En el apartado 3.1, explicaremos con más detalle cómo hacemos las búsquedas y manejamos la información.

1.3.1 Chelitas y chelitas moduladas

Aunque las chelitas se hallaron por primera vez en España (1783), el término fue acuñado posteriormente en honor al químico sueco Karl Wilhelm Scheele (1742-1789), que fue el descubridor del ácido wolfrámico, cuya fórmula es H_2WO_4 [21].

La estructura tipo chelita, AXO_4 , se describe generalmente como dos redes cúbicas centradas en las caras, distorsionadas y que además comparten una cara. Ambas unidades A y XO_4 , se localizan en los nudos de cada celda.

Se trata de una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/a$ con $Z = 4$, donde $Z \equiv$ número de fórmulas químicas en la celda unidad (Fig. 1).

Ratios axiales	$a : c = 1 : 2.1694$
	$a = 5.242$
Dimensiones de celda (Å)	$c = 11.372$
	$Z = 4$
Volumen de la celda unidad (Å³)	312.49
Ángulos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de la Chelita CaWO_4

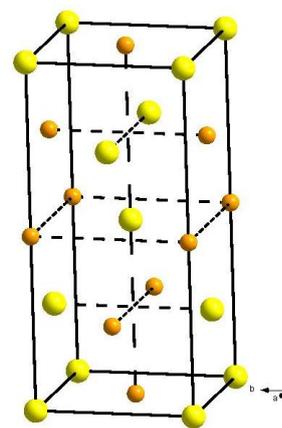


Figura 1. Vista de la estructura chelita donde sólo se muestran los átomos metálicos Ca (amarillo) y Mo (naranja). Se dibuja con líneas discontinuas conexiones entre ellos para visualizar mejor la similitud con dos redes centradas.

Los átomos de *Ca* (amarillo) y de *Mo* (naranja) se encuentran situados en ejes de inversión cuaternarios paralelos a la dirección *c*. Las posiciones de los oxígenos no tienen simetría puntual de forma que sólo es necesario un oxígeno para generar los 8 oxígenos coordinados al *Ca* y los cuatro más cercanos coordinados al *Mo*. Por tanto, cada *O* forma un puente entre tres átomos metálicos, 2 *Ca* y un *Mo*, construyendo una red tridimensional, tal y como se observa en la Fig. 2.

La estructura del tipo chelita modulada proviene de la estructura chelita al introducirse vacantes catiónicas dando lugar a la fórmula: $(A, A')_n[(X, X')O_4]_m$; cuando $\frac{(A', A)}{(X', X)} = \frac{n}{m} = 1$, no hay posibilidades de vacantes entre los cationes *A* y *A'*. La neutralidad de carga es lo único que limita las posibilidades de relaciones $\frac{m}{n}$ en este tipo de estructuras moduladas donde las vacantes pueden estar ordenadas o distribuidas al azar entre las posiciones *A* o *X*, afectando a la simetría y a las dimensiones de la celda unidad en el plano *ab*. Por tanto, la simetría de las estructuras moduladas cubre un largo espectro desde el sistema tetragonal al monoclinico [22]. Las chelitas moduladas exhiben una onda de modulación ocupacional que se propaga en el plano *ab* de la subcelda de la chelita tetragonal con vector de modulación:

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \beta \mathbf{b}^* \quad (1.5)$$

Dando lugar, como estudiaremos en el siguiente capítulo, a reflexiones satélite adicionales en los patrones de difracción. La modulación será distinta dependiendo de los números que tomen los parámetros α y β :

1. Conmensurable: toman α y β números racionales
2. Inconmensurable: toman α y/o β números irracionales

En las estructuras tipo $La_2(MoO_4)_3$ [23] y $Eu_2(WO_4)_3$ [24] con fórmula general: $A_2A'(XO_4)_3$ *A'* indica la vacante. Nótese que hay dos átomos *A* por cada átomo *X*, mientras que en la chelita es uno de *X* por uno de *A*. Se consideran, en las publicaciones originales, como estructuras del tipo chelita con diferentes distribuciones de vacantes en las posiciones *A*, resultando distintos grupos espaciales y parámetros de celdas *a* y *b*.

Toda la familia de compuestos relacionados con la chelita de composición diferente podría describirse a partir de un modelo único de estructuras moduladas con grupo superespacial: $I2/b(\alpha\beta 0)00$ [22]. En particular, los compuestos con fórmula química $RE_2(MoO_4)_3$ (RE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Dy) presentan, al menos, 3 tipos de ordenamiento de los cationes con estructuras tipo chelita modulada:

- a. $RE_2(XO_4)_3$: $X \equiv W$, wolframatos (RE: La – Ho) y $X \equiv Mo$, molibdatos (RE: Sm – Dy) tienen la estructura del $Eu_2(WO_4)_3$ denominada **fase α** .
- b. $RE_2(MoO_4)_3$: RE: La – Nd → **Estructura del $La_2(MoO_4)_3$** .
- c. **Fase inconmensurable del $Pr_2(MoO_4)_3$** .

Al explorar la estructura modulada inconmensurable del $KN_d(MoO_4)_2$ en el superespacio, con el mismo grupo superespacial, se observó que la distribución de vacantes de todas estas estructuras puede generarse de la misma forma. Sin embargo, los vectores de modulación identifican a cada estructura individualmente [25].

A continuación, describiremos las dos estructuras que nos conciernen según el modelo convencional, dado que, por tratarse de estructuras conmensurables, pueden describirse en el espacio de tres dimensiones (3D). En el material suplementario (S3) explicamos cómo se elige la celda convencional (experimental) desde la supercelda, construida a partir de los vectores de modulación:

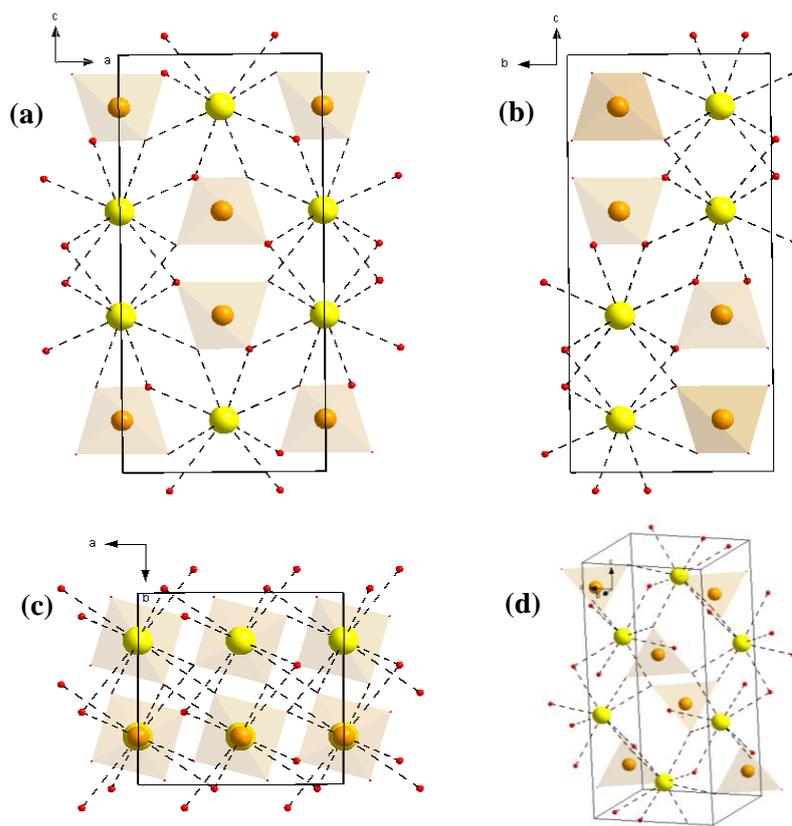


Figura 2. Proyecciones de la celda unidad de chelita $CaWO_4$: (a) perpendicular al eje b , (b) perpendicular al eje a , y (c) perpendicular al eje c . Además, se dibuja una perspectiva de dicha celda (d). Se representan los átomos de Ca en amarillo, Mo en naranja y O en rojo.

$Eu_2(WO_4)_3$	$q = \frac{2}{3}a^* + \frac{2}{3}b^*$
$La_2(MoO_4)_3$	$q = \frac{2}{3}a^* + \frac{8}{9}b^*$

Tabla 3. Vectores de modulación (q)

La estructura de tipo $La_2(MoO_4)_3$ es monoclinica con grupo espacial $SG = C2/c$ y $Z = 12$ [23]. El volumen es 9 veces mayor que el de una chelita [$V = 3103.05 (120) \text{ \AA}^3$] con 25 átomos (3 La , 4 Mo y 18 O) en posiciones sin simetría puntual, excepto un Mo situado en un eje binario paralelo al eje b . En la Fig. 3a y 3c se observan dos proyecciones del $La_2(MoO_4)_3$ generadas con el programa *DIAMOND*. Se puede observar la similitud con la chelita salvo la disposición de las vacantes, que se remarcan en amarillo.

La segunda estructura, $Eu_2(WO_4)_3$, también conocida como fase α , con grupo espacial $SG = C2/c$ y $Z = 4$, triplica el volumen de la chelita [$V = 941.60 (7) \text{ \AA}^3$] [24,26]. La unidad asimétrica se compone de 9 átomos (1 Eu , 2 W y 6 O) con posiciones no equivalentes (posiciones generales), excepto un Mo que ocupa una posición especial con simetría puntual dada por un eje binario paralelo a la dirección b . También es muy similar a la chelita, en la Fig. 3b y 3d puede observarse otra disposición de vacantes que se recuadran en rojo.

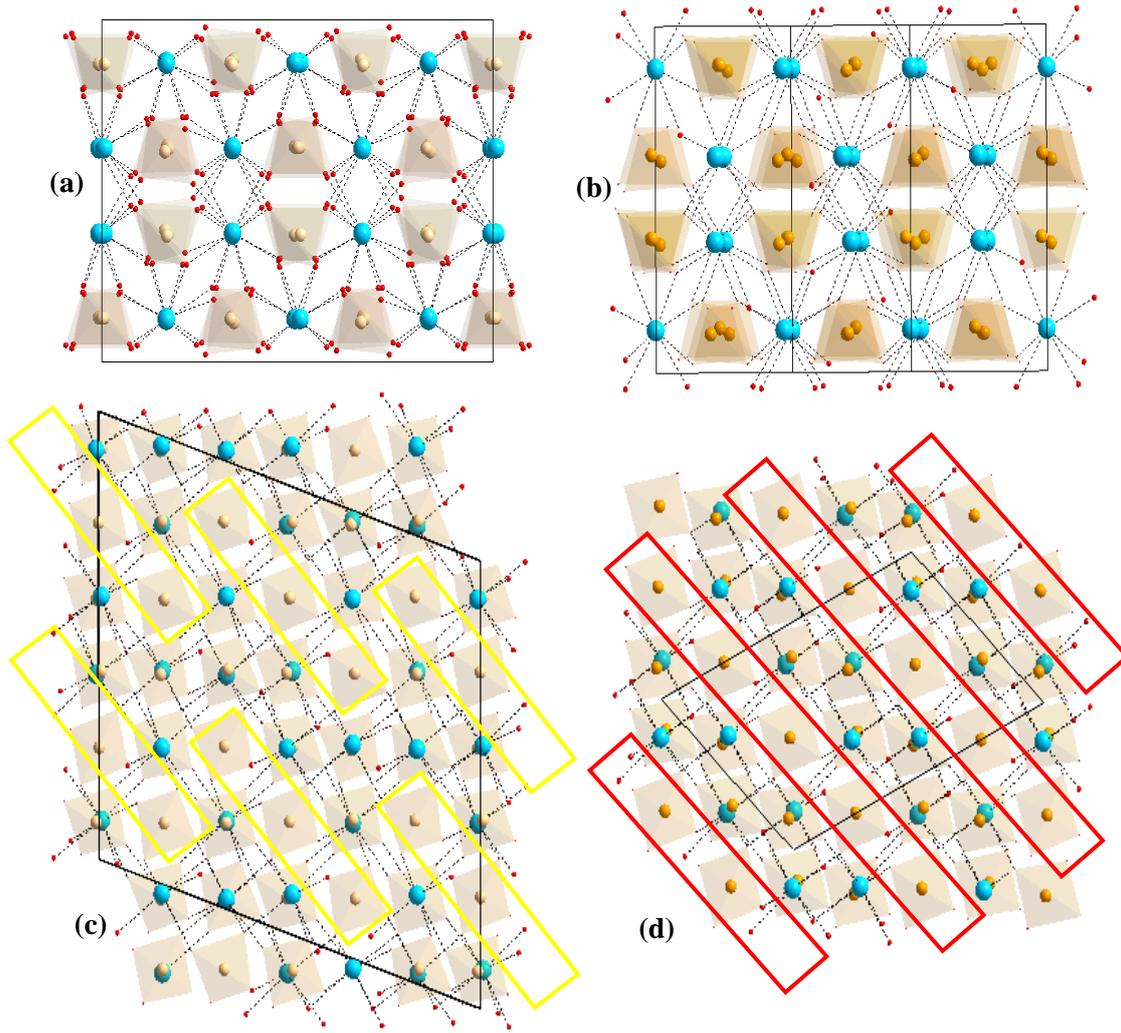


Figura 3. Proyecciones de la celda unidad del $La_2(MoO_4)_3$: (a) perpendicular el eje c , (c) perpendicular al eje b . Proyecciones de la celda unidad del $Eu_2(WO_4)_3$: (b) perpendicular a la dirección $[201]$, (d) perpendicular al eje b . Se representan los átomos de La y Eu (azules), Mo y W (naranja) y O (rojo).

Además, un posible nuevo ordenamiento de cationes y vacantes se ha encontrado para el molibdato de praseodimio $Pr_2(MoO_4)_3$, que se describe como una estructura inconmensurable (Fig. 4) en el mismo grupo superespacial, $I2/b(\alpha\beta 0)00$ y $Z = 7$, con vector de modulación inconmensurable [27],

$$\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{a}^* + 0.88810(2)\mathbf{b}^* \quad (1.6)$$

Los investigadores de esta estructura cristalina han propuesto que el principal motivo estructural es similar al molibdato de lantano, pero contiene defectos de apilamiento regularmente espaciados relacionados con el carácter inconmensurable de su estructura. El origen de estos defectos y su regularidad todavía no ha sido clarificado completamente. En la Fig. 4, se visualiza esta fase inconmensurable tal como la dibujan los autores del artículo publicado en 2010 [27].

En ella se dibujan los agrupamientos de vacantes según la estructura del $La_2(MoO_4)_3$ (amarillo) y los agrupamientos de vacantes provocados por los defectos de apilamiento (rojo). En color azul se ha dibujado la celda unidad de la chelita y en color verde la del $La_2(MoO_4)_3$. Obsérvese que los defectos de apilamiento se organizan de la misma forma que las vacantes de la fase α ; los autores del trabajo no se percataron de este hecho. Esto nos hace pensar en que la estructura del $Pr_2(MoO_4)_3$ es intermedia entre ambas fases conmensurables pudiendo llegar a ser, incluso, una

mezcla de fases. Con los datos experimentales medidos para los compuestos estudiados en este trabajo, pretendemos aportar alguna explicación de lo que sucede en los compuestos intermedios: $Nd_2(MoO_4)_3$ y $Sm_2(MoO_4)_3$ y compararlos también con el $Eu_2(MoO_4)_3$ y $Gd_2(MoO_4)_3$ cuando cristalizan en la fase α .

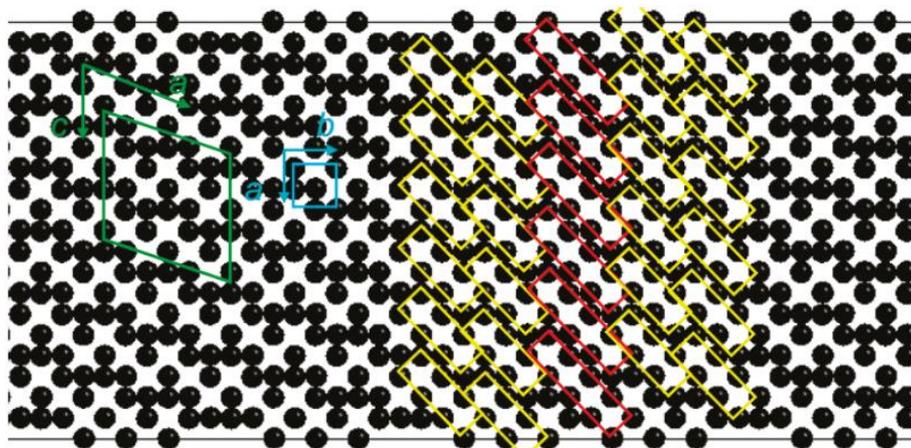


Figura 4. Fase incommensurable del $Pr_2(MoO_4)_3$ [27]

1.3.2 Fases ferroeléctrica-ferroelástica y paraeléctrica-paraelástica

En relación con la fase paraeléctrica o fase β de alta temperatura (con grupo espacial $P\bar{4}2_1m$ y $Z = 4$), su estructura cristalina consta de dos átomos de molibdeno (Mo) no relacionados por simetría y un átomo de gadolinio (Gd). Ambos átomos están coordinados tetraédricamente por oxígenos:

1. Un molibdeno está situado en una posición más simétrica de forma que está rodeado de cuatro oxígenos equivalentes por simetría (un eje de inversión cuaternario).
2. El otro molibdeno está situado en un plano de reflexión que contiene al eje c , al igual que dos de los oxígenos que forman el molibdato. El cuarto oxígeno se forma por reflexión especular del tercero, sin simetría puntual.

El átomo de Gd , también se sitúa en un plano de reflexión que contiene al eje c y tiene 7 átomos de oxígeno como vecinos más cercanos. Tres átomos de oxígeno conectan (puentes de oxígeno) dos átomos metálicos distintos y el cuarto, se conecta a dos molibdenos y a una tierra rara. Los puentes $RE - O - Mo$ y $Mo - O - Mo$ conforman una red tridimensional que es menos compacta que las chelitas moduladas.

La estructura se puede visualizar mejor (Fig. 5a y 5c) construyéndola a partir de capas atómicas perpendiculares a la dirección del eje Z :

- i. Dos capas entorno a $z = \frac{1}{3}$ y $z = \frac{2}{3}$ formadas por átomos de Gd y Mo (el menos simétrico) unidos a través de oxígenos situados en, aproximadamente, el mismo plano.
- ii. Ambas capas están conectadas a través de otros oxígenos a otras dos capas con $z = 0$ y $z = 1$, respectivamente, formadas por los átomos de molibdeno más simétricos.

La fase ferroeléctrica-ferroelástica de baja temperatura (con grupo espacial $Pba2$ y $Z = 4$), tiene simetría más baja, duplicándose el volumen, y también se visualiza en la misma figura (Fig. 5b y 5d). Los átomos de Gd (azul) y de Mo (naranja) se convierten en dos átomos no equivalentes, así que, habrá dos átomos de gadolinio y tres átomos de molibdeno en la unidad asimétrica, así como 12

átomos de oxígeno (rojos). El átomo de molibdeno más simétrico de la fase β' (Fig.5b y 5d) sigue siendo el más simétrico ya que dicho átomo se sitúa en un eje binario paralelo al eje c , que es un *eje polar* (sin planos de simetría perpendiculares). En esta dirección se forma la polarización espontánea. El resto de átomos se sitúan en posiciones libres de simetría puntual, con una disposición muy similar a la fase paraeléctrica.

El cambio de sistema cristalino tetragonal de la fase β a ortorrómbico de la fase β' también permite definir lo que se denomina una *deformación espontánea*, de forma que, la fase β es simultáneamente paraeléctrica y paraelástica, y la fase β' es ferroeléctrica y ferroelástica [28]. Este tipo de compuestos se denominan *ferroicos*. En particular, el molibdato de gadolinio, $Gd_2(MoO_4)_3$, que presenta ambas fases β y β' , se estudia actualmente a nivel fundamental por parte de científicos ya que presentan interesantes aplicaciones a partir de su estructura polar y a la vez no centro-simétrica, útiles en las propiedades ópticas y magnéticas [9].

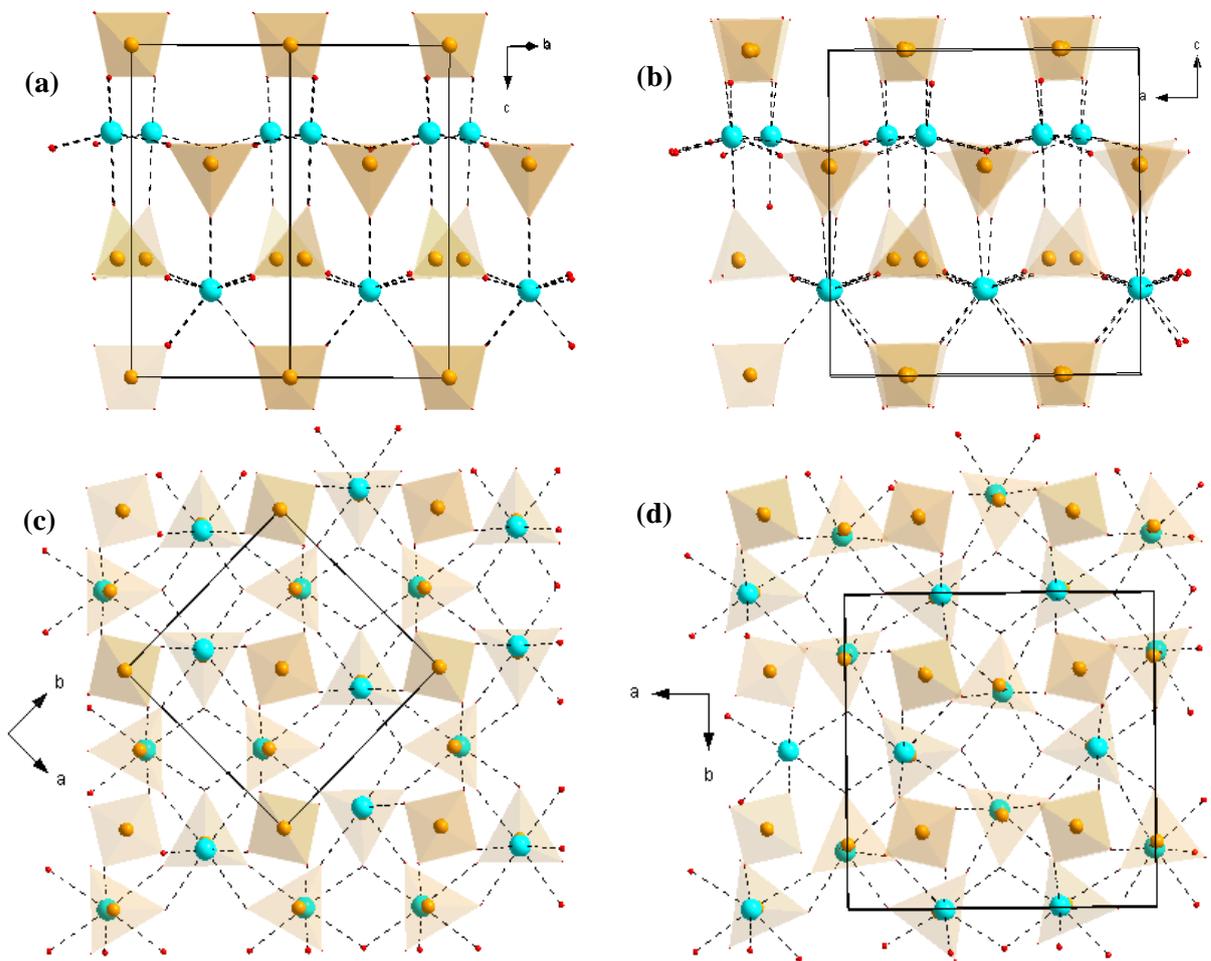
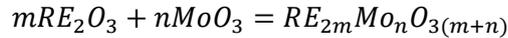


Figura 5. Proyecciones de la fase β' del $Gd_2(MoO_4)_3$: (a) perpendicular el eje b , (c) perpendicular al eje c .
Proyecciones de la fase β del $Gd_2(MoO_4)_3$: (b) perpendicular a la dirección $[110]$, (d) perpendicular al eje c .

1.3.3 Familia de las fases no estequiométricas

Los molibdatos de tierras raras se preparan de forma convencional mezclando cantidades estequiométricas $m:n$ de los óxidos de tierra rara RE_2O_3 y de molibdeno MoO_3 :



La temperatura de sinterización más alta suele estar alrededor de 650°C para evitar la sublimación del MoO_3 . Una reacción completa requiere de un largo periodo de tiempo de síntesis (uno o varios días). Dado que muchos de los molibdatos de tierras raras se obtienen en forma de polvo, excepto el $RE_2(MoO_4)_3$ (fase ferroeléctrica) y el RE_2MoO_6 , la determinación de su estructura debe hacerse con la ayuda de métodos de difracción rayos X o de difracción de neutrones en polvo cristalino [29].

En el caso que nos concierne, se han mezclado los óxidos en la proporción 1:3 de forma que se obtuvieran por reacción de estado sólido en una rampa de calentamiento compuestos con estequiometría del tipo $RE_2Mo_3O_{12}$. Sin embargo, en el proceso de la formación de estos compuestos, con los diferentes tipos estructurales que hemos descrito, aparecen otros molibdatos con estequiometrías distintas (hay muchos menos estudios de estos “otros molibdatos de tierra rara”).

Para las relaciones 1:1 (RE_2MoO_6) y 1:2 ($RE_2Mo_2O_9$), se dan lugar estructuras conocidas con aplicaciones en catálisis y como conductores iónicos. Además, poseen propiedades luminiscentes por tener iones activos tales como las tierras raras [30,31]. Cabe destacar un compuesto muy estudiado en este siglo por ser un superconductor iónico: $La_2Mo_2O_9$ [32]. Este compuesto fue estudiado en detalle en la tesis de David Marrero, “*Síntesis y Caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $La_2Mo_2O_9$* ”, cuyo interés ha motivado a que profundicemos en este tipo de compuestos con otras estequiometrías [33]. Sin embargo, creemos que no encontraremos tipos estructurales asociados a estas dos estequiometrías, es decir, con fórmulas RE_2MoO_6 y $RE_2Mo_2O_9$, ni otras posibles con razones mayores de 0,5. Por ejemplo 2:3 y 2:5 son razones muy difíciles para las que haya excedente de óxido de molibdeno a altas temperaturas.

Por el contrario, veremos que sí pueden aparecer compuestos con estequiometrías 1:4 y 1:5 y otras como 2:7 y 3:10, mucho menos conocidas. Actualmente, no se encuentran en la base de datos ICSD estequiometrías con razones $m:n < \frac{1}{5}$. Nótese que las razones 2:6, 2:8 y 3:9 son equivalentes a 1:3, 1:4 y 1:3, respectivamente. En el apartado 3.1, haremos una tabla de los compuestos que hemos encontrado en la base de datos ICSD, agrupándolos por fórmula química y tipo estructural, de forma que tengamos todas las posibles estructuras diferentes preparadas para hacer una correcta identificación de fases.

CAPÍTULO II

Técnicas de difracción y condiciones experimentales

Diffraction techniques and experimental conditions

Summary of the Chapter 2

This chapter explains the basis of X-ray diffraction for powder samples and the experimental conditions for an experimental proposal in a large facility. We start by introducing the synchrotron radiation as an X-ray source and their properties (broad spectrum, high flux and brightness, intensity, high stability, polarisation and pulsed time structure). In particular, we will explain the most important parts of the ESRF: pre-accelerators, storage ring, bending magnets, radiofrequency cavity and insertion devices. We will give the specific characteristics of the BM25 beam line where the experiment was performed. In general, we will describe the operation of a powder diffractometer. Previously, we have explained the fundamentals of the crystal diffraction and single crystal diffraction patterns: 1) the positions of the peaks from the Laue equations and Bragg's law and 2) the intensities of the peaks and their relation to the structure factor. Finally, we will explain the diffraction by crystalline powder, since our samples are polycrystalline and we will give the specific experimental conditions of the thermodiffraction experiment whose diffraction patterns we have analysed in this work. We will divide it into two parts, the first heating and the following cycles, and we will graphically detail their heating and cooling programs. Furthermore, in the supplementary material, we will extend this explanation to the diffraction of modulated structures, in particular the modulated scheelites, whose modulation wave-vector is known from single crystal diffraction patterns.

2.1. Introducción a la radiación sincrotrón

La radiación sincrotrón fue detectada por primera vez en Estados Unidos, por un grupo de científicos pertenecientes al 'General Electric Synchrotron' en 1947 [34]. Actualmente, existen alrededor de 50 sincrotrones en todo el mundo, donde se sigue trabajando por y para la ciencia, en campos tan diversos como la medicina, la física, la química, la biología, etc. Nosotros nos centraremos en hablar sobre el Laboratorio Europeo de Radiación Sincrotrón (ESRF), ubicado en Grenoble, Francia [35]. Allí fueron tomadas las medidas que analizaremos en este trabajo.

Por definición general, entendemos que un sincrotrón es un acelerador de partículas cargadas capaz de aumentar la velocidad de sus haces hasta velocidades relativistas, con el fin de que colisionen entre sí (en la mayoría de los casos para hacer experimentos de física de partículas, pero no es nuestro caso). A través de anillos kilométricos, que tienen un vacío artificial menor que el que hay en el exterior, los electrones son acelerados para producir rayos que son 10 billones de veces más poderosos que los de los equipos médicos convencionales. Para realizar experimentos con radiación sincrotrón lo que interesa es acelerar partículas cargadas y no que choquen entre sí ni contra ningún blanco.

En concreto, el sincrotrón de Grenoble acelera los electrones hasta alcanzar una energía cinética final de 6 GeV, con ayuda de un *LINAC* o acelerador lineal y un 'booster' o anillo de refuerzo. Este pre-acelerador ayuda a que los electrones se incorporen al anillo de almacenamiento, siguiendo una trayectoria circular con más de 1 millón de vueltas por segundo, generando lo que conocemos como *radiación sincrotrón*. Esta "luz" se almacenará para luego ser utilizada en dichos experimentos.

A continuación, vamos a describir las partes de este tipo de grandes instalaciones denominadas sincrotrones y las propiedades de la radiación sincrotrón.

2.1.1 Anillos de almacenamiento y fuentes de radiación sincrotrón

Los electrones que circulan por los anillos, como ya hemos mencionado anteriormente, lo hacen a velocidades cercanas a la de la luz, bajo la influencia de un campo magnético constante. Estas trayectorias circulares se consiguen gracias a los imanes gigantes que se colocan alrededor de la circunferencia que forma el anillo de almacenamiento, conocidos también como '*bending magnets*'. En la *Fig.6* se puede observar la estructura de un sincrotrón cualquiera [36], compuesto por:

- Un anillo de almacenamiento o 'storage ring'
- Un acelerador lineal o *LINAC*
- Un anillo de refuerzo o 'booster'
- 'Beamlines' o líneas de luz que emiten las partículas aceleradas

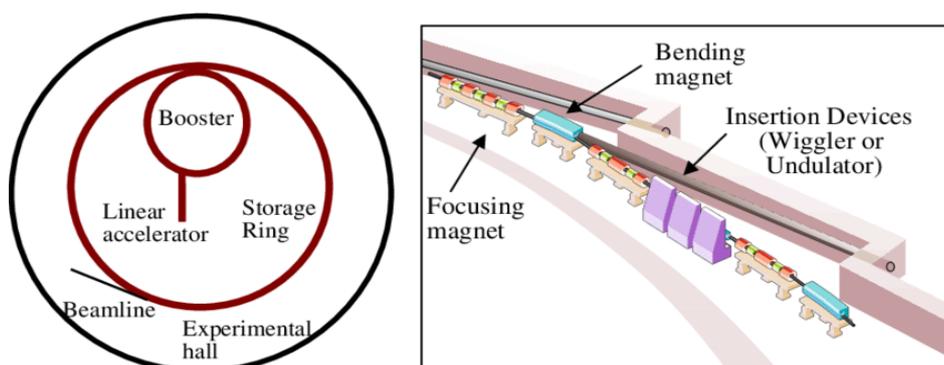


Figura 6. Estructura del sincrotrón ESRF y detalle del 'beamline' donde se realizaron las medidas del experimento.

Debido a la forma de estos anillos, las partículas se ven obligadas a seguir trayectorias circulares, pero se pierde energía en cada vuelta, lo que produce una radiación conocida como *radiación sincrotrón*. Esta energía perdida se recupera al pasar a través de las denominadas ‘*Radiofrequency cavities*’ (*RF cavities*). Es decir, el ‘*storage ring*’ está rodeado de una serie de ‘*bending magnets*’ colocados estratégicamente para enfocar y “doblar” el haz emitido por las partículas cargadas y que están conectados por secciones lineales. En estas secciones lineales, se instalan las cavidades RF, donde se aceleran las partículas nuevamente para así obtener una velocidad constante a lo largo de toda la trayectoria [36]. En la Fig.6 se señalan unos dispositivos de inserción denominados ‘*wiggler*’ o ‘*undulator*’. Ambos utilizan campos magnéticos periódicos aplicados a los electrones del anillo para hacer la radiación más intensa. En el ESRF los nombres de los ‘*beamlines*’ vienen encabezados por las letras BM o ID, dependiendo si se instala en un ‘*bending magnet*’ o en un dispositivo de inserción, respectivamente.

2.1.2 Propiedades de la radiación sincrotrón

Existe una gran cantidad de propiedades sobre la radiación sincrotrón, pero nos centraremos en nombrar las más relevantes y que pueden ser evaluadas cuantitativamente [37]:

- El rango espectral es amplio, partiendo del infrarrojo hasta llegar a los rayos X duros.
- Es muy intensa, con un flujo de fotones muy elevado, si bien la propiedad importante es el flujo de fotones de una cierta energía o brillo espectral que es el número de fotones por segundo emitidos por unidad de ángulo sólido y por unidad de superficie emisora para un cierto porcentaje de ancho de banda espectral de longitud de onda λ .
- Alto grado de polarización y colimación. La polarización es lineal con el campo eléctrico dentro de la órbita porque las partículas cargadas describen un movimiento oscilatorio en esa única dirección. Si la luz se recoge fuera del plano de la órbita su polarización será elíptica.
- Un entorno de alto vacío que le proporciona una alta estabilidad.
- Estructura de tiempo pulsado: la longitud del pulso hasta decenas de picosegundos permite la resolución del proceso en la misma escala de tiempo. Esta estructura temporal es la consecuencia de que los electrones en el anillo de almacenamiento se agrupan en paquetes con longitudes del 5– 10% del periodo de las cavidades de radiofrecuencia.

Hay que tener en cuenta que estas propiedades dependerán en gran medida de las características del anillo de almacenamiento.

2.1.3 Potencia irradiada

Sabemos que, toda partícula cargada emitirá una cierta cantidad de radiación electromagnética, denominada *radiación sincrotrón*, al viajar a gran velocidad siguiendo una trayectoria circular. La aceleración de las partículas sometidas a campos eléctricos y magnéticos viene definida por la ecuación de Lorentz:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \right) \quad (2.1)$$

Donde \mathbf{p} , e y \mathbf{v} son el momento, la carga y la velocidad de la partícula, respectivamente. Recordemos que \mathbf{E} y \mathbf{B} son los campos eléctricos y magnéticos.

Debido a la trayectoria circular que siguen las partículas en el ‘*storage ring*’, por estar sometidas a campos magnéticos, la potencia radiada, para un radio R , se define a través de la fórmula de Schwinger, que toma la forma [38]:

$$P_e = \iint P(\lambda, \psi) d\lambda d\psi = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left[\frac{E}{mc^2} \right]^4 \quad (2.2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación emitida, ψ es el ángulo acimutal de apertura media perpendicular al plano orbital; $P(\lambda, \psi)$, es la potencia radiada por un e^- en un intervalo de longitud de onda y apertura angular unitarios centrados en λ y ψ , respectivamente; E es la energía del e^- , m la masa, c la velocidad de la luz y mc^2 es la energía de la masa en reposo del e^- (0,511 MeV).

Habíamos mencionado que las partículas pierden energía a medida que giran una y otra vez a lo largo del 'storage ring'. Esta energía, teniendo en cuenta un tiempo de $2\pi R/c$, viene dada por [38].

$$\Delta E_e = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{R} \left[\frac{E}{mc^2} \right]^4 \quad (2.3)$$

Las cavidades RF presentan un inconveniente: sólo pueden restaurar esta energía en la primera mitad del tiempo de vida del e^- . Por lo tanto, los electrones deben volver a pasar por las cavidades RF a tiempo para recuperar la cantidad exacta de energía perdida y así mantenerse en una condición estable.

2.1.4 Líneas de haz de un sincrotrón

Los 'beamlines' o líneas de luz que emiten las partículas aceleradas, tienen utilidad en muchos experimentos de física de partículas, ciencia de materiales, química o biología molecular. Una línea de luz se compone principalmente de 3 elementos [39]:

- Cabina óptica: espejos y cristales especializados, modifican el haz de rayos X en bruto y lo enfocan, seleccionando la longitud de onda que necesitamos para nuestro experimento.
- Cabina de experimentación: entorno de muestreo (las muestras pueden estar al aire libre, enfriadas con N líquido o $He...$) y detectores (de centelleo, semiconductores, acoplados...) que recogen los rayos X que pasan a través de la muestra o se reflejan en la misma.
- Cabina de control: finalmente los científicos almacenan los datos adquiridos, que se analizan por software específicos. Se pueden analizar 'in situ' o posteriormente; depende del volumen de los mismos.

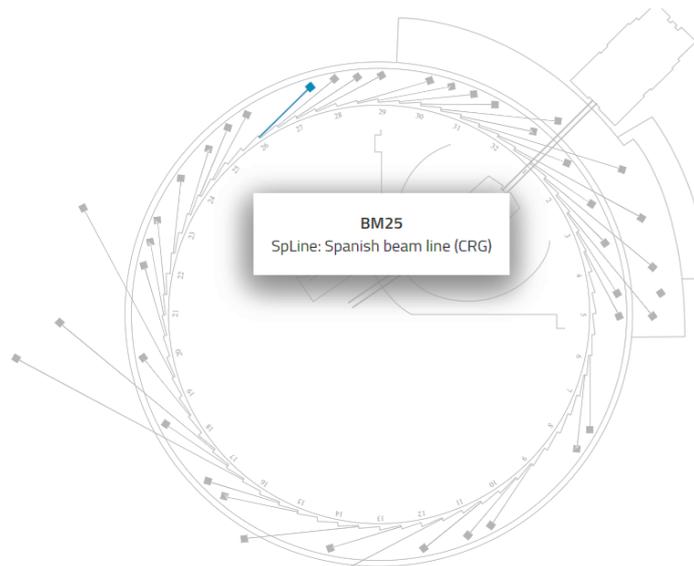


Figura 7. Línea de luz BM25, Grenoble, Francia

En la Figura 7 se observa un esquema del sincrotrón del ESRF donde aparecen las diferentes líneas de luz, destacando la línea española (BM25, "spanish CRG") [40].

2.1.5 BM25 – ‘Beamline’ de rayos X, CRG español

En el sincrotrón de Grenoble existen más de una cuarentena de ‘*beamlines*’ para estudios de distinta índole y de muchos países pertenecientes a la Unión Europea. Nosotros nos centraremos en la línea de luz BM25 para absorción y difracción, la única que posee la Comunidad Científica Española, operativa desde 2005 [41], y donde fueron tomadas las medidas del experimento que analizaremos en este trabajo. Este ‘*beamline*’ se divide en dos ramas, que tienen un rango de energía entre 5 – 45keV y que asigna dos estaciones experimentales:

- Rama A (soft edge): difracción de polvo de alta resolución (HRPD)
- Rama B (hard edge): difracción monocristalina, que incluye superficies e interfaces

Nuestras medidas fueron tomadas en la **rama A**, por ello, nos centraremos en su explicación con más detalle.

La **rama A** del ‘*beamline*’ español, como hemos mencionado anteriormente, posee un rango de energía que varía entre 5 – 45keV, y tiene un punto crítico en el valor de 9,7keV. Además, nombraremos algunas de sus características más relevantes [41]:

- Tamaño del ‘*spot*’: varía entre 120mm x 8mm y 0.3mm x 0.1mm.
- Posición horizontal de 2mrad, que produce un pequeño ‘*focal spot*’ a diferentes posiciones de la muestra.
- Óptica espejo-espejo y monocromador-espejo, que opera en el vacío (Fig.8).
- El haz se enfoca a diferentes distancias entre la muestra y la fuente (fuente A1, denominada XAS a una distancia de 40m y fuente A2, conocida por HRPD a una distancia de 45m).
- Ventana fija de Be que separa la línea del haz y el ‘*storage ring*’ con una energía de corte de 4keV
- Monocromador cortado con dos cristales fijos de Si {111}, que se mueven en círculo goniométrico, en configuración (–n, +n):
 - Cristal 1: Agua que se va enfriando.
 - Cristal 2: Tiene una curvatura para enfocar dinámicamente la posición A1 y A2 y se mantiene a temperatura ambiente. Además, posee un controlador piezoeléctrico que permite cambiar el ángulo de Bragg.

De las configuraciones posibles: XAS (absorción de rayos X) y HRPD (difracción de polvo de alta resolución), nuestro experimento fue desarrollado en el segundo ‘*set up*’ (fuente A2), seleccionando una única longitud de onda.

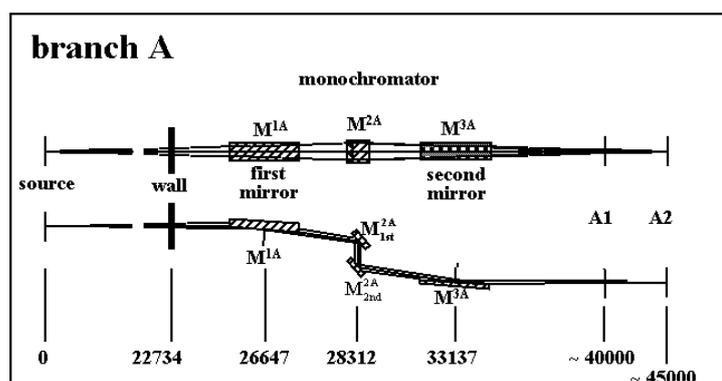


Figura 8. Representación esquemática de la rama A de la línea de luz BM25, Grenoble, Francia

2.2. Difracción de rayos X y muestras policristalinas

2.2.1 Difracción por cristales

Los rayos X son difundidos por los electrones de los átomos al incidir en un material, sin cambio en la longitud de onda entre las ondas incidentes y difundidas. Cada electrón radia en fase con la onda electromagnética incidente. Nuestro interés está en estos rayos difundidos coherentemente, para poder utilizar la interferencia que se produce entre la radiación difundida por los diferentes átomos. Tales fenómenos de interferencia, que en conjunto originan el patrón de difracción, nos informan sobre la estructura cristalina. Deduiremos primero las condiciones geométricas para la difracción (direcciones permitidas de los haces difractados), que nos informan sobre la red cristalina y, en segundo lugar, la intensidad de la radiación difundida, que nos informará sobre las posiciones atómicas.

(A) Condiciones geométricas de la difracción [42]

Supongamos una onda con ecuación:

$$A \cdot e^{i2\pi\left(\frac{r\mathbf{S}_0}{\lambda} - vt\right)} \quad (2.4)$$

que incide sobre una fila de átomos idénticos equiespaciados con una distancia a entre dos átomos, siendo \mathbf{S}_0 el vector unitario que indica dirección del haz incidente. La dirección del haz difractado viene dada por el vector unitario \mathbf{S} .

Si definimos el vector de onda para la radiación incidente como:

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi\mathbf{S}_0}{\lambda} \quad (2.5)$$

y $\omega = 2\pi\nu$, entonces:

$$A \cdot e^{i(\mathbf{k}_0\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.6)$$

Una expresión análoga con vector de onda diferente \mathbf{k} se encuentra para la onda difractada:

$$A' \cdot e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.7)$$

dónde

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{S}}{\lambda} \quad (2.8)$$

Al estudiar las condiciones de interferencia entre las ondas originadas en dos átomos idénticos, pero en dos posiciones diferentes, nos encontramos que la interferencia constructiva ocurrirá en la dirección tal que, la diferencia de fase entre las ondas dispersadas en cada punto de la red valga 2π ; si \mathbf{r} es el vector que une ambos átomos, la condición de interferencia constructiva vendrá dada por:

$$\mathbf{r}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi \cdot n \quad (2.9)$$

Esto trasladado a una red de puntos tridimensional (con parámetros de celda \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c}), y definiendo el vector de difusión o scattering $\mathbf{G} = \frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2\pi} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}$, se dan lugar a las denominadas **ecuaciones de Laue** (h , k y l números enteros):

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi \cdot h \Rightarrow \mathbf{a} \cdot \mathbf{G} = h \\ \mathbf{b}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi \cdot k \Rightarrow \mathbf{b} \cdot \mathbf{G} = k \\ \mathbf{c}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi \cdot l \Rightarrow \mathbf{c} \cdot \mathbf{G} = l \end{aligned} \quad (2.10)$$

Así se darán lugar las interferencias en las tres direcciones del espacio cuando se cumplan simultáneamente esas tres condiciones. Hay que tener en cuenta que para valores dados de λ ó S_0 , no siempre es posible encontrar una solución para dichas ecuaciones. Dado un haz monocromático, sólo se observará difracción para determinadas direcciones del haz incidente. En la práctica, se logra que se cumplan las condiciones de interferencia, bien utilizando radiación no monocromática o haciendo incidir radiación sobre la muestra bajo diferentes ángulos.

Las **ecuaciones de Laue** expresadas en términos del vector G vienen a decir que, los cosenos directores de G , con respecto a los ejes cristalográficos, son proporcionales, $\frac{h}{a}, \frac{k}{b}, \frac{l}{c}$, siendo h, k y l los **índices de Miller** que definen los planos cristalográficos.

Como por definición del vector de la red recíproca H , éste debe ser perpendicular al plano (h, k, l) , entonces $G = H$. Dado que:

$$\begin{aligned} H &= a^*h + b^*k + c^*l \\ aa^* &= bb^* = cc^* = 1 \\ ab^* &= ac^* = ba^* = bc^* = ca^* = cb^* = 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

se recuperan las ecuaciones de Laue:

$$\begin{aligned} a \cdot H &= h \\ b \cdot H &= k \\ c \cdot H &= l \end{aligned} \quad (2.12)$$

En el material suplementario (S2) explicamos cómo es un patrón de difracción de una estructura modulada y cómo aparecen los picos satélites que pueden indexarse hasta con 6 índices.

(B) Intensidad de los haces difractados [43]

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica o scattering elástico del haz de rayos X por los átomos del cristal. En este tipo de interacción, el electrón desvía los rayos X , que toman exactamente la misma trayectoria que un rayo de luz visible reflejado en un espejo, tal como hemos visto al repasar la ley de Bragg. Tanto el electrón como los rayos X conservan su energía inicial durante esta interacción. La amplitud de la dispersión elástica por un grupo de átomos en una dirección dada se puede cuantificar con una cantidad conocida como factor de estructura. Este factor se construye a partir de la suma de los rayos *reflejados* por cada átomo j en la posición r_j que forman parte del cristal:

$$F(S) = \sum_j f_j e^{2\pi i r_j \cdot G} \quad (2.13)$$

Donde f es una función llamada *factor de forma atómica* —o *factor de dispersión atómica*— que describe la dispersión de todos los electrones del átomo en conjunto. La dispersión elástica atómica depende del número atómico Z y del ángulo de incidencia de los rayos X . El cambio de fase de los rayos dispersados durante la interacción viene dado por el producto escalar de r_j y el vector de dispersión: $G = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$. Notar que, en un cristal, $G = H$ (con coordenadas en la red recíproca h, k y l , siendo x_j, y_j y z_j las coordenadas de un átomo en el espacio directo). La suma se realiza sobre todos los átomos contenidos en la celda unidad:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i r_j \cdot G} = \sum_j f_j e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)} \quad (2.14)$$

En lugar de sumar las contribuciones de cada átomo, también se puede realizar una integración sobre los electrones en el volumen V de la celda unidad, cuya distribución por elemento de volumen se representa por la función de densidad electrónica $\rho(x, y, z)$:

$$F_{hkl} = \iiint \rho(x, y, z) e^{2\pi i(xh+yk+zl)} dx dy dz \quad (2.15)$$

El propósito de los experimentos cristalográficos no es sólo obtener el patrón de difracción, sino el valor de la función de distribución electrónica $\rho(x, y, z)$, lo que permite determinar la posición de los átomos y la estructura tridimensional de la molécula cristalina. Sin embargo, sabemos que $\rho(x, y, z)$ puede representarse como sumas en serie de Fourier de los factores de estructura en todas las direcciones, por lo que, la densidad electrónica quedaría como:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}| e^{-2\pi i(xh+yk+zl)} \quad (2.16)$$

Mientras que el módulo del factor de estructura es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad del punto de difracción $I(\mathbf{q}) \approx |\mathbf{F}(\mathbf{q})|^2$. La intensidad se mide con un detector sensible a los rayos X y la fase no se puede computar directamente. En el caso de las estructuras moduladas, los factores de estructura ahora dependen de más índices y la suma es sobre todos los vectores de la red recíproca, teniendo en cuenta los nuevos índices (S2).

2.2.2 Difracción de muestras policristalinas

Tenemos que distinguir entre la difracción por monocristal y una muestra policristalina que es la que nos ocupa. A la hora de describir la interacción de la radiación en monocristales, debemos tener en cuenta que la máxima anisotropía sucede cuando dicha radiación es difractada.

En contraste, los cristalitos que forman una muestra policristalina tienen todas las orientaciones posibles de forma que, podemos hablar de un caso de *difracción isotrópica*. La difracción de polvo opera suponiendo que, en la muestra, los cristalitos (granos de polvo) se disponen de forma completa, por tanto, un número significativo de planos cristalográficos serán capaces de hacer difractar un rayo que venga en una dirección determinada cuando tengan la orientación adecuada para que se produzcan las condiciones de Laue. En muchos casos es necesario hacer rotar la muestra para eliminar efectos de textura y lograr verdadera aleatoriedad. Cuando la radiación difractada se recoge en un detector plano, este promedio rotacional da lugar a anillos de difracción alrededor del eje del haz incidente en lugar de los *spots* de Laue discretos que se observan en la difracción de monocristal.

El ángulo entre el eje del haz incidente y el del anillo se denomina **ángulo de difracción o de Bragg** y su valor es de 2θ (Fig.9). De acuerdo con la Ley de Bragg, cada anillo corresponde a un vector particular de la red recíproca \mathbf{H} que corresponde con el vector de dispersión \mathbf{q} . De forma que podemos reescribir la ley de Bragg:

$$|\mathbf{H}| \equiv |\mathbf{G}| = q = 2k \operatorname{sen} \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \theta \quad (2.17)$$

En el material suplementario (S4) relacionamos las Condiciones de Laue con la Ley de Bragg.

En comparación con otros métodos de análisis, la difracción de polvo es una técnica de análisis rápido y no destructivo de mezclas multicomponentes sin la necesidad de hacer preparación de muestras muy extensas. Esto permite a muchos laboratorios analizar materiales desconocidos y realizar su caracterización en diversos campos como la metalurgia, química, física de la materia condensada, farmacéuticas, etc...

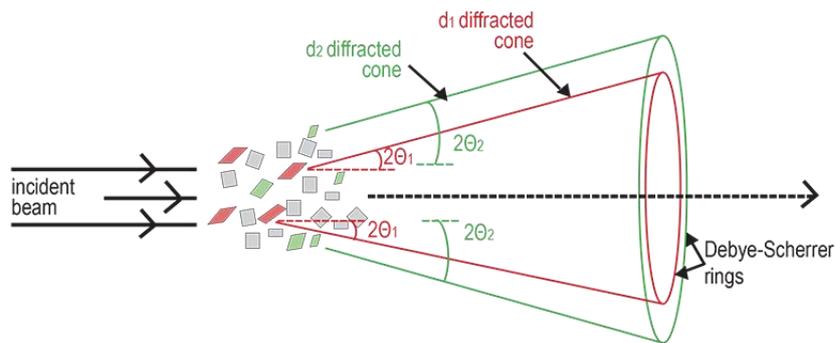


Figura 9: Esquema de los ángulos de difracción de polvo para los ángulos θ_1 y θ_2 [44]

La identificación se realiza por comparación de patrones de difracción de sustancias conocidas. La base física sobre la que esta técnica se apoya le permite determinar con la precisión de fracciones de Å, la medida de espaciados interplanares. Se pueden analizar materiales formados por muchas fases cristalinas diferentes, que no permiten otras técnicas. El método se ha utilizado históricamente para la identificación y clasificación de minerales, pero puede utilizarse para casi cualquier material, incluso los amorfos, siempre que se conozca o pueda construirse un patrón de referencia adecuado [45].

2.2.3 Esquema de un difractómetro de polvo

Un difractómetro es un instrumento de medición que se utiliza para analizar la estructura de un material a partir del patrón de difracción producido cuando un haz de radiación o partículas (como rayos X o neutrones) interactúan con el mismo [46].

Un difractómetro estándar se compone de una fuente de radiación, un monocromador que nos permitirá elegir la longitud de onda, rendijas para ajustar la forma del haz, una muestra y un detector. Los difractómetros más avanzados, pueden traer además un goniómetro para ajustar con precisión la muestra y las posiciones del detector. Cuando se utiliza un detector de área para capturar la radiación difractada, se necesita un filtro de haz para detener el intenso haz primario, que no ha sido difractado por la muestra. De lo contrario, el detector podría dañarse. Por lo general, el filtro del haz puede ser completamente impenetrable a los rayos X o puede ser semitransparente. El uso de un *tope* de haz semitransparente, nos da la posibilidad de determinar cuánta radiación absorbe la muestra utilizando la intensidad que hemos decidido aplicar a través de este filtro del haz primario.

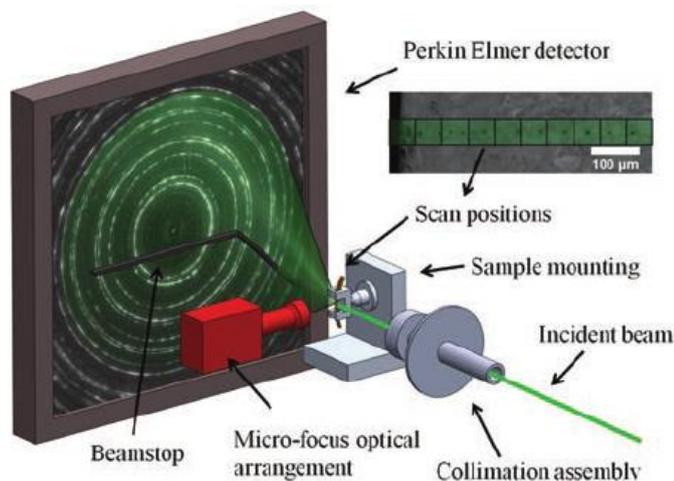


Figura 10.1. Representación esquemática del funcionamiento de un difractómetro de polvo [47]



Figura 10.2. Imagen real del difractómetro de polvo en la línea BM25 [41]

En la actualidad existen muy pocos profesionales que se atrevan a fabricar difractómetros para sincrotrones, debido al escaso número de líneas de rayos X y la gran experiencia requerida para su construcción. En ciencia de materiales, los **difractómetros de Huber** son un referente, al igual que, en el campo de la biología estructural, lo son los **difractómetros de Arinax**. No obstante, debido al escaso número de fabricantes, una gran cantidad de difractómetros para sincrotrones son difractómetros caseros y rudimentarios, realizados por el equipo de ingenieros que trabajan en el proyecto para el sincrotrón en cuestión.

La óptica de haz paralelo utilizada para la radiación de sincrotrón hace posible cierta variedad de configuraciones en el difractómetro. El eje del difractómetro suele ser horizontal y el método más utilizado en la investigación es el método de la difracción de polvo, que se basa en el estándar $\frac{\theta}{2\theta'}$ con una muestra capilar giratoria. Dado que no hay ninguna restricción en cuanto a las longitudes del recorrido de los haces incidentes y difractados (esto se denomina a menudo geometría de Debye-Scherrer), por analogía con la cámara de polvo estándar.

2.3. Condiciones experimentales de la Termodifracción

La propuesta de experimento con número de referencia ESRF:25-01-954, fue realizada en julio de 2015 con el apoyo del contacto local Dr. Iván da Silva González, actualmente en la gran instalación ISIS Neutron Facility, STFC, del Reino Unido. Las muestras iniciales de nuestro experimento fueron los óxidos MoO_3 y RE_2O_3 , (RE: Nd, Sm, Eu y Gd) de forma que completamos la reacción en estado sólido de la mayoría de los trimolibdatos de tierras raras que inicialmente estaban programadas. La falta de tiempo no nos permitió complementar todas las reacciones ni completar todos los ciclos de enfriamiento y calentamiento necesarios para tener un diagrama de fases completo de la familia con fórmula química $RE_2(MoO_4)_3$. Sin embargo, pudieron realizarse medidas suficientes para conseguir nuevos resultados que nunca se han publicado.

Las medidas fueron tomadas en 12 turnos (de 8 horas) distintos, durante 5 días consecutivos en la línea BM25A del sincrotrón Grenoble (desde el 23.07.2015 hasta el 27.07.2015). Tras establecer las condiciones experimentales referidas a los estándares, el procedimiento experimental consistió básicamente en dos procesos fundamentales:

- i. Proceso de calentamiento hasta 1000°C .
- ii. Proceso de enfriamiento y varios ciclos nuevos de calentamiento y enfriamiento, para poder determinar la secuencia completa de las transiciones de fase.

2.3.1 Condiciones experimentales generales

En este tipo de experimentos es fundamental maximizar el número de difractogramas a diferentes temperaturas, pero con tiempo suficientemente largo para cada uno de ellos. A continuación, enumeramos las condiciones experimentales más relevantes:

- Se rellenaron, tanto con la referencia estándar policristalina de *Si*, como con los óxidos y molibdatos, capilares de vidrio de cuarzo de 0.3 mm de diámetro (Fig.11).
- La longitud de onda utilizada fue $\lambda = 0.6502 \text{ \AA}$ incidente, la cual se obtuvo verificando los valores calibrados con referencia al espaciado de la red de *Si* {111}.
- Se utilizó una geometría de transmisión o de Debye-Scherrer (Fig.12).
- La resolución angular del difractómetro se tomó entre $2\theta = 4^\circ$ hasta 15° o 30° .
- La temperatura fue calibrada (utilizando curvas tabuladas de la dilatación del *Si* desde 25°C hasta 1000°C tomando datos cada 100°C , en un ciclo de calentamiento, utilizando un soplador de gas caliente (Fig.12).
- En general, se programó a una velocidad de calentamiento entre $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Las velocidades de enfriamiento dependieron, como veremos, de los diferentes programas realizados.

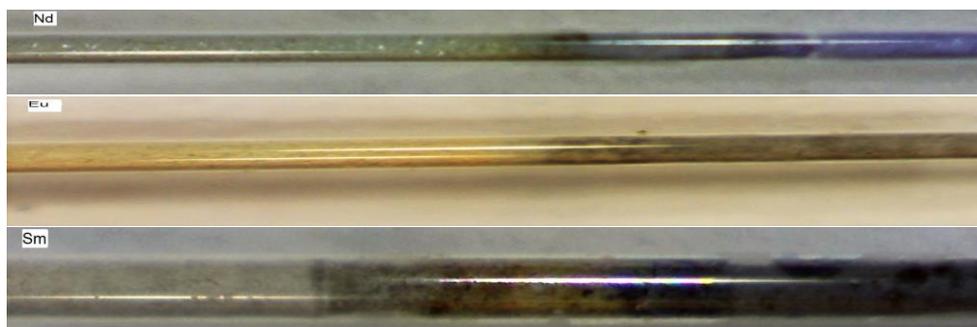


Figura 11. Capilares de cuarzo que fueron rellenos con los reactantes iniciales y donde se produjo la reacción de estado sólido a la vez que eran sometidos al proceso de difracción.

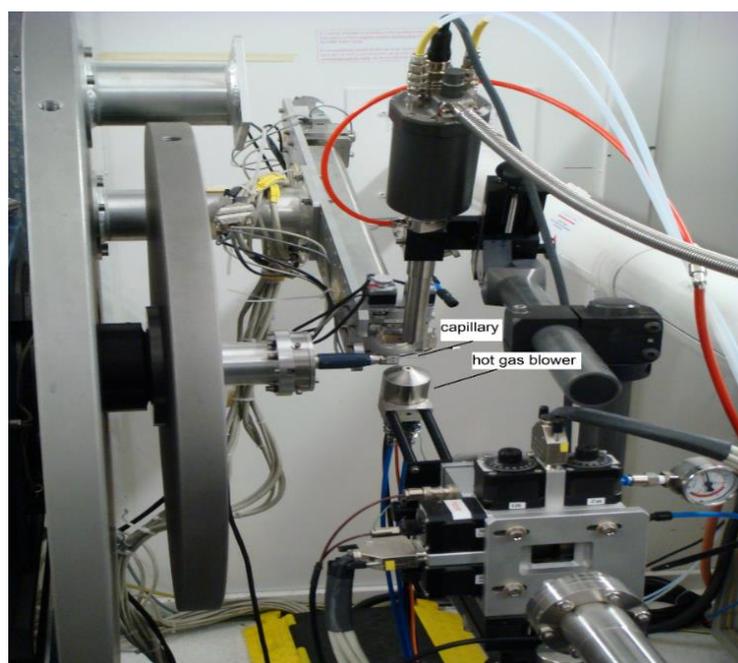


Figura 12. "Set up" experimental en el que se utilizó un ¡hot gas blower! Y en dónde se visualiza el difractómetro de polvo disponible en la línea BM25A (ESRF, Grenoble, France)

2.3.2 Programas de calentamiento - enfriamiento

En las figuras siguientes (Fig. 13-16) se muestran los diferentes programas de calentamiento para las cuatro muestras de este trabajo. Durante el primer ciclo de calentamiento, se formaron los molibdatos, y se esperaba que a 900°C, todos los molibdatos se encontraran en la fase β . A partir de esa temperatura, se sucedieron diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento según el compuesto (se ha dado color a los puntos que corresponden a las distintas temperaturas para que los difractogramas que veremos en el capítulo tres, se puedan identificar con su fase correspondiente). En todos los compuestos se tomaron muchos difractogramas en intervalos pequeños de temperatura, durante la primera rampa de calentamiento. Buscábamos monitorizar la formación de los compuestos con la estequiometría $RE_2(MoO_4)_3$ a partir de los óxidos, esperando encontrar fases de molibdatos no estequiométricos a temperaturas intermedias y detectando, con detalle, la transición $\alpha - \beta$.

Para el $Gd_2(MoO_4)_3$ hemos programado un ciclo muy simétrico, con medidas tomadas aproximadamente cada 3 grados centígrados hasta alcanzar los 900°C y posteriormente, disminuyendo al mismo ritmo de 3°C/min:

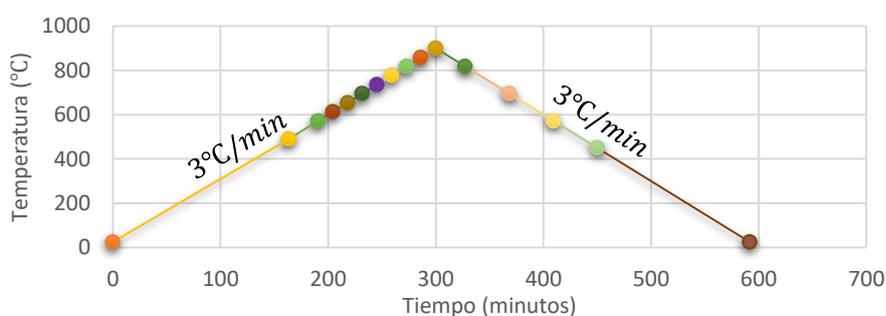


Figura 13. Ciclo de calentamiento - enfriamiento del $Gd_2(MoO_4)_3$

En el caso del $Eu_2(MoO_4)_3$, se realizaron tres ciclos completos y se programó una última rampa de enfriamiento tomando muchas medidas desde 900°C hasta llegar a la temperatura ambiente, para tener más información de lo que ocurre al descender la temperatura, ya que esta parte del ciclo suele estar menos estudiada.

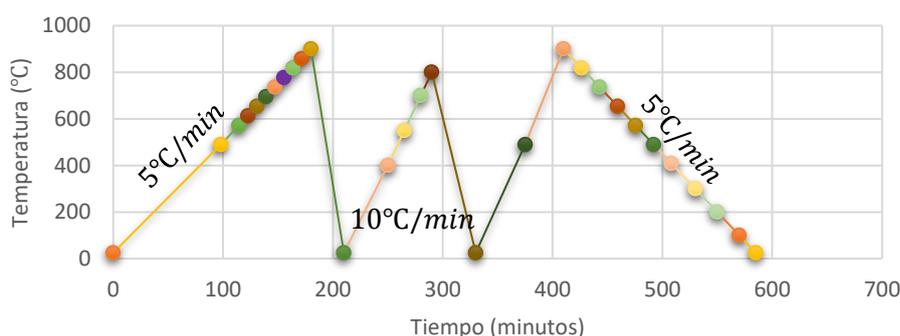


Figura 14. Ciclo de calentamiento - enfriamiento del $Eu_2(MoO_4)_3$

Para los últimos dos compuestos, $Nd_2(MoO_4)_3$ y $Sm_2(MoO_4)_3$, el tratamiento térmico fue muy similar, pues se trataba de comparar dos compuestos para los que se forman dos chelitas moduladas diferentes antes de alcanzar la fase β . Desde 900°C, se bajó hasta alrededor de 600°C, donde se esperaba que se hubiera formado la fase $La_2(MoO_4)_3$ o la fase α (para los molibdatos de neodimio y samario, respectivamente) y luego se volvió a subir nuevamente a la temperatura de inicio (900°C).

Con este ciclo se pretendía estudiar la reversibilidad de las transiciones de fase. También se realizaron “quenching” para congelar la fase β y partir de esta fase en un nuevo proceso de calentamiento. Se pretendía observar la transición a fase β y saber qué ocurría a mayores temperaturas, algo que nunca se había estudiado. Durante la primera parte del calentamiento del $Nd_2(MoO_4)_3$ la incidencia del gas caliente no calentaba de manera homogénea el capilar de forma que, se formaron fases que coexistían con los óxidos y se mantenían hasta los 900°C. Por ello, se tomaron varios difractogramas a esta temperatura, mientras se aumentaba el diámetro del flujo de gas.

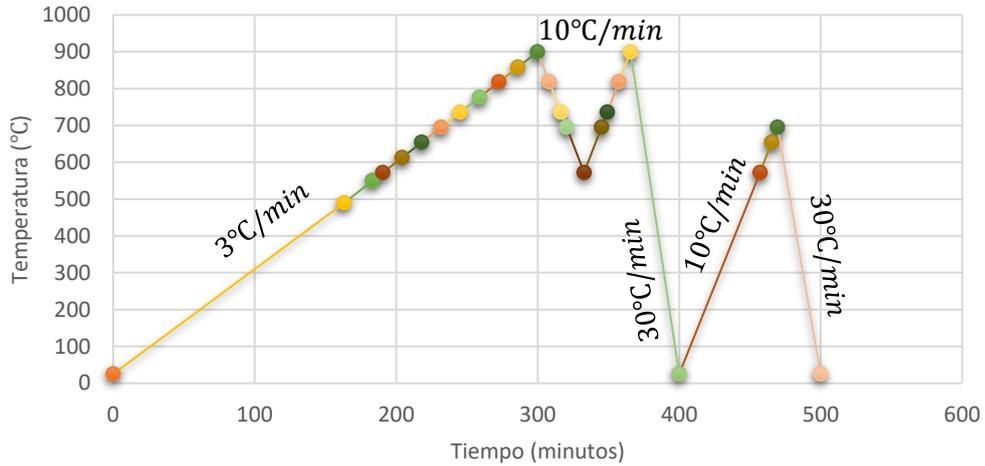


Figura 15. Ciclo de calentamiento - enfriamiento del $Sm_2(MoO_4)_3$

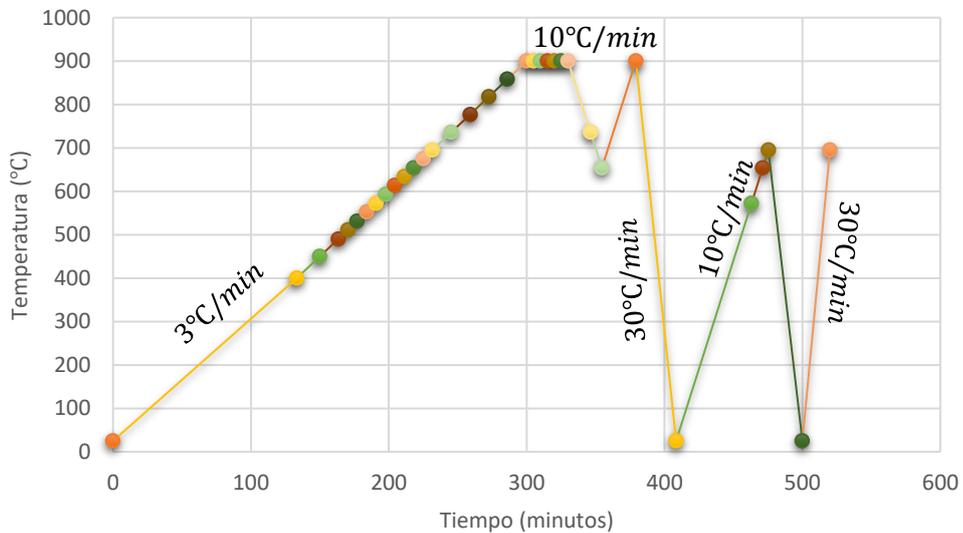


Figura 16. Ciclo de calentamiento - enfriamiento del $Nd_2(MoO_4)_3$

CAPÍTULO III

Análisis de resultados y discusión

Analysis of the Results and Discussion

Summary of the Chapter 3

In this chapter we will present and compare the diffractograms collected in the ESRF synchrotron experiments of the oxide mixture of the first heating, which is similar for all compounds; and from the different remaining cooling and heating cycles. Before that, we will explain what information is obtained from a diffractogram and how we can identify their crystallographic phases from the ICSD database. We will explain the particular procedure used for this and we will identify different phases found. These phases are the initial oxides (molybdenum, neodymium, samarium, europium and gadolinium), several non-stoichiometric molybdates combined with these oxides until the appearance of compounds with stoichiometry $\text{RE}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, during the first heating. The modulated scheelites ($\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ or $\alpha - \text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$) are formed before the phase β , which is the last phase to be identified until 900°C . The sequence of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 \Leftrightarrow \beta - \text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\alpha - \text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3 \Leftrightarrow \beta - \text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ phase transitions has been described below in the following cycles. Some transitions have been observed for the first time, for instance, it is not usual to study β' phase transitions obtained at room conditions. It was possible because, in some cases, we cooled the sample very quickly from 900°C , avoiding the $\beta \Leftrightarrow \alpha$ or $\beta \Leftrightarrow \text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ phase transition. Some selected diffractograms have been refined by Le Bail's method (which we will explain too) to give quantitative results, e. g. the cell volume of all identified phases at several temperatures. The first heating cycle to reach the compound $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ has not been studied in the same detail as the others. However, we have analysed in depth a possible mixture of phases or a possible incommensurable phase in this compound at the last heating from the $\beta' - \text{phase}$. This work is open to further refinements and to study the thermal dependence of the lattice parameters. The last section will be dedicated to explain the main conclusions of the results and the experimental procedures and how we can finalise this study and thus write a scientific paper to be published. By the way, we have not studied in detail the $\beta' - \beta'$ (ferroelectric-paraelectric) phase transition.

3.1. Difractogramas experimentales y procedimiento para la identificación de fases

3.1.1 Perfil de difracción

Antes de describir el procedimiento realizado en el análisis de datos y presentar y discutir los resultados explicaremos brevemente los conceptos clave necesarios para describir un difractograma. Un difractograma consta de una serie de picos en diferentes ángulos 2θ reflexiones de Bragg asentados en un fondo monótono. Las posiciones 2θ de estos picos están relacionadas con un determinado espaciado interplanar (d_{hkl}) según la Ley de Bragg. Mediante la indexación de los picos y utilizando el software adecuado [48] se pueden obtener, por ejemplo, los parámetros de la celda, la red del sistema cristalino o inclusive el grupo espacial. En nuestro caso, no será necesario seguir este procedimiento porque identificaremos las fases cristalinas que aparecen en nuestro difractograma experimental comparándolas con los difractogramas calculados teóricamente a partir de los parámetros cristalinos encontrados en la base de datos ICSD [20] no siendo necesario determinar el grupo espacial, ni los parámetros de celda que sí deberán ser refinados, como veremos más adelante.

Para calcular el difractograma teórico, necesitamos determinar los espaciados interplanares (o ángulos 2θ), conocida la celda cristalina unidad y la intensidad de cada pico o reflexión. Tal como hemos explicado, la intensidad total del haz de rayos X difractados se calcula a través del factor de estructura $I(H) \propto |F(H)|^2$, que a su vez depende de las posiciones atómicas (que se obtienen de la base de datos) y de los factores de forma de cada tipo de átomo y que deben estar tabulados en el software que simule los difractogramas.

Por otra parte, los materiales reales presentan imperfecciones estructurales que producen una difusión de la intensidad alrededor de cada punto de la red recíproca. Hay dos categorías dentro de dichas imperfecciones que pueden modificar (sobre todo ensanchar) el perfil del pico de difracción en una magnitud apreciable [49]. 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} . La segunda categoría se debe a una distorsión en la red cristalina, por la aplicación de un estrés residual que puede ser debido a un gradiente de composición en la muestra. En este caso, el ensanchamiento del perfil difractado es directamente proporcional al orden de la reflexión de Bragg. Veremos cómo los posibles gradientes de composición en la muestra, fruto de la mezcla de fases y los cambios de temperatura, contribuyen a la aparición de imperfecciones descritos en la segunda categoría.

El *background* es a menudo ignorado en el análisis de la difracción en polvo; sin embargo, es esencial durante las etapas finales para el refinamiento de perfil. Esto puede revelar rasgos que indican, por ejemplo, la presencia de una fase amorfa o algún *scattering* difuso que apunte a la existencia de un ordenamiento local o agrupamiento en su estructura.

3.1.2 Identificación de fases

En este trabajo hemos hecho una identificación manual porque las fases que esperamos encontrar son conocidas y las podemos simular si conocemos su estructura cristalina. Para ello, hemos acudido a la base de datos: ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (no gratuita), que contiene la información sobre estructuras cristalinas de fases inorgánicas y minerales [20]. Una vez seleccionadas las posibles fases guardamos sus datos estructurales en ficheros denominados CIF para

poder simular las que sean diferentes (celda unidad y grupo espacial) y compararlas con nuestros datos experimentales. Las siglas CIF responden a *Crystallographic Information File* (archivo de información cristalográfica), que fue desarrollado por el Grupo de Trabajo de la Unión Internacional de Cristalografía IUCr [50] y fue acuñado en 1990 como una estructura de archivos estándar para el almacenamiento y la distribución de información cristalográfica. El contenido de un fichero CIF no es exclusivamente cristalográfico y consta de:

- Título del trabajo, Autores, Abstract, Comentarios
- Parte Experimental dedicada a la obtención del compuesto
- N° de entrada de la base de datos
- Datos Cristalográficos: Fórmula química, masa molecular, grupo espacial, parámetros de celda, volumen de celda, $n^\circ Z$, $F(000)$, densidad, longitud de onda de la radiación, coeficiente de absorción, temperatura, dimensiones del cristal, etc.
- Recolección de datos: Difractómetro, fuente de radiación, corrección de absorción, intervalo angular de medida, n° de reflexiones medidas e independientes, R interno, valores máximos de θ , h , k y l , etc.
- Refinamiento: $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $w_R(F^2)$, bondad del ajuste, número de reflexiones, número de parámetros, número de restricciones, etc.
- Coordenadas atómicas fraccionarias, parámetros térmicos isotrópicos y anisotrópicos

Tipo Estructural	Grupo espacial	Z	Parámetros de celda	Tierra rara
La_2O_3	$P\bar{3}m_1$	1	$a = 3,9 \text{ \AA}$	$La - Gd$
$(MnFe)O_3$	$Ia\bar{3}$	16	$a = 11,0 \text{ \AA}$	$Ce - Ho$
Sm_2O_3	$C2/m$	6	$a = 14,2 \text{ \AA}, b = 3,6 \text{ \AA}, c = 8,8 \text{ \AA},$ $\beta = 100^\circ$	$Sm - Ho$
MoO_3	$Pbnm$	4	$a = 4,0 \text{ \AA}, b = 13,8 \text{ \AA}, c = 3,7 \text{ \AA}$	

Tabla 4. Diferentes tipos estructurales de óxidos de tierras raras (RE: Nd, Sm, Eu y Gd)

La simulación de los difractogramas “teóricos” extraídos de la base de datos fue realizado con el software *FullProf* [48]. Este programa construye un fichero con extensión “.pcr” utilizando los contenidos estructurales de los ficheros “.cif” y añadiendo parámetros del perfil de difracción (forma y anchura), similares a los que se obtienen experimentalmente. En las Tablas 4 y 5 se presentan los diferentes tipos estructurales que se hallaron para simular ejecutando *FullProf* con las instrucciones adecuadas y para poder diferenciar entre una simulación y un refinamiento. En la Tabla 4 se hizo una búsqueda de los óxidos RE_2O_3 y MoO_3 , donde $RE \equiv La - Gd$. En la Tabla 5 se buscaron fórmulas químicas donde los elementos RE, O y Mo(VI) aparecieran juntos y el contenido de la fórmula química no fuese superior a 3 elementos y se tabularon aquéllos en los que: $\frac{n}{m} < 1$ donde $n \equiv$ número de tierras raras; $m \equiv$ número de molibdenos.

3.1.3 Presentación de los resultados experimentales

En la Figura 17 se muestran todos los difractogramas obtenidos para las cuatro muestras estudiadas durante el primer ciclo de calentamiento. A temperatura ambiente se pueden identificar el óxido de molibdeno y los óxidos de Gd, Eu, Sm y Nd. Se observa que el óxido de neodimio es diferente a los otros óxidos, tal como esperábamos y aparece en la Tabla 5. Los perfiles de difracción de los óxidos de Gd, Eu y Sm sólo se diferencian en un desplazamiento hacia la derecha de los picos debido a la contracción del radio iónico del lantánido. Por encima de 490°C, aparecen nuevos picos que coexisten con los óxidos y que se han podido identificar como molibdatos no estequiométricos

contenidos en la *Tabla 5*. La fase α aparece a más baja temperatura en el $Sm_2(MoO_4)_3$ (a $654^\circ C$), luego en el $Eu_2(MoO_4)_3$ y finalmente en el $Gd_2(MoO_4)_3$ (a $695^\circ C$). En este primer ciclo de calentamiento, se da lugar la reacción de estado sólido para la formación de la fase α que se consolida alrededor de $777^\circ C$ para los molibdatos de Eu y Gd y a mayor temperatura en el caso del molibdato de Sm ($818^\circ C$). Para el molibdato de Nd , no se forma la fase α sino la fase del $La_2(MoO_4)_3$.

Tipo Estructural	Grupo espacial	Z	Parámetros de celda	Tierra rara
$CaWO_4$	$I4_1/a$	4	$a \approx b \approx 5,3 \text{ \AA}, c \approx 11,9 \text{ \AA}$	$La - Eu$
$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$	$P\bar{4}2_1m$	2	$a \approx b \approx 7,4 \text{ \AA}, c \approx 10 \text{ \AA}$	$Sm - Ho$
$\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$	$Pba2$	4	$a \approx c \approx 10 \text{ \AA}, b = 10,4 \text{ \AA}$	$Sm - Ho$
$\alpha - Eu_2(WO_3)_3$	$C2/c$	4	$a \approx 7,5 \text{ \AA}, b \approx 11,4 \text{ \AA}, c \approx 11,6 \text{ \AA},$ $\beta \approx 109^\circ$	$Sm - Dy$
$La_2(MoO_4)_3$	$C2/c$	4	$a \approx 17 \text{ \AA}, b \approx 11,9 \text{ \AA}, c \approx 16 \text{ \AA},$ $\beta \approx 108^\circ$	$La - Nd$
$La_2Mo_4O_{15}$	$P2_1/n$	4	$a \approx 9 \text{ \AA}, b \approx 12,7 \text{ \AA}, c \approx 10,6 \text{ \AA},$ $\beta \approx 90,2^\circ$	La
$La_2Mo_4O_{15}$	$P2_1/a$	12	$a \approx 13,9 \text{ \AA}, b \approx 13,1 \text{ \AA}, c \approx 20 \text{ \AA},$ $\beta \approx 95,1^\circ$	La
$Pr_2Mo_4O_{15}$	$P\bar{1}$	2	$a \approx 7,4 \text{ \AA}, b \approx 7,5 \text{ \AA}, c \approx 11,8 \text{ \AA},$ $\alpha \approx 89^\circ, \beta \approx 97^\circ, \gamma \approx 95^\circ$	$Ce - Nd$
$Eu_2Mo_4O_{15}$	$P\bar{1}$	1	$a \approx 9,4 \text{ \AA}, b \approx 10,5 \text{ \AA}, c \approx 11,5 \text{ \AA},$ $\alpha \approx 104^\circ, \beta \approx 110^\circ, \gamma \approx 109^\circ$	$Nd - Gd$
$Eu_2Mo_5O_{18}$	$Pbcn$		$a \approx 19,3 \text{ \AA}, b \approx 9,5 \text{ \AA}, c \approx 9,3 \text{ \AA}$	Eu, Gd
$La_4Mo_7O_{27}$	$Pca2_1$	4	$a \approx 14,1 \text{ \AA}, b \approx 7,3 \text{ \AA}, c \approx 23 \text{ \AA}$	La
$Eu_4Mo_7O_{27}$	$C2/c$	4	$a \approx 23 \text{ \AA}, b \approx 14,7 \text{ \AA}, c \approx 14,3 \text{ \AA},$ $\beta \approx 105^\circ$	Eu, Gd
$La_6Mo_8O_{33}$	$P2_1$	2	$a \approx 10,7 \text{ \AA}, b \approx 12 \text{ \AA}, c \approx 11,7 \text{ \AA},$ $\beta \approx 116^\circ$	La
$Ce_5(MoO_4)_8$	$P2_1/c$	4	$a \approx 11,3 \text{ \AA}, b \approx 17 \text{ \AA}, c \approx 14 \text{ \AA},$ $\beta \approx 90,7^\circ$	Ce
$Ce_6(MoO_4)_8(Mo_2O_7)$	$P\bar{1}$	2	$a \approx 9,4 \text{ \AA}, b \approx 10,6 \text{ \AA}, c \approx 18,1 \text{ \AA},$ $\alpha \approx 104^\circ, \beta \approx 95^\circ, \gamma \approx 102^\circ$	Ce, Pr
$Nd_6Mo_{10}O_{39}$	$C2/c$	4	$a \approx 12,4 \text{ \AA}, b \approx 19,8 \text{ \AA}, c \approx 13,8 \text{ \AA},$ $\beta \approx 101^\circ$	$Pr - Gd$

Tabla 5. Diferentes tipos estructurales de molibdatos de tierras raras (RE: Nd, Sm, Eu y Gd) con distintas estequiometrías

El primer calentamiento del molibdato de neodimio es difícil de analizar porque el Nd_2O_3 y todos los molibdatos que van apareciendo se mantienen hasta $900^\circ C$. Esto ocurrió porque no se estaba calentando la muestra de manera uniforme: se formó un gradiente de temperaturas desde el centro a los bordes del capilar. Por ello, aunque en el centro se alcanzaran los $900^\circ C$, en los bordes podía haber hasta $200^\circ C$ de diferencia. Tal como se observó en la *Fig.16*, se mantuvo la temperatura a $900^\circ C$ y se corrigió el problema de forma que, el comportamiento de los sucesivos ciclos de enfriamiento y calentamiento fue similar al de los demás compuestos, en particular al del $Sm_2(MoO_4)_3$, con rampas de calentamiento y enfriamiento más similares. En el resto de compuestos a $900^\circ C$, se detecta la fase β , que aparece a $858^\circ C$ en el $Sm_2(MoO_4)_3$, a $858^\circ C$ en el $Eu_2(MoO_4)_3$ y a $858^\circ C$ en el $Gd_2(MoO_4)_3$. Es decir, para la formación de esta fase, no importa el tamaño del radio iónico, ya que la temperatura a la que aparece la fase β es la misma para todos los compuestos ($858^\circ C$).

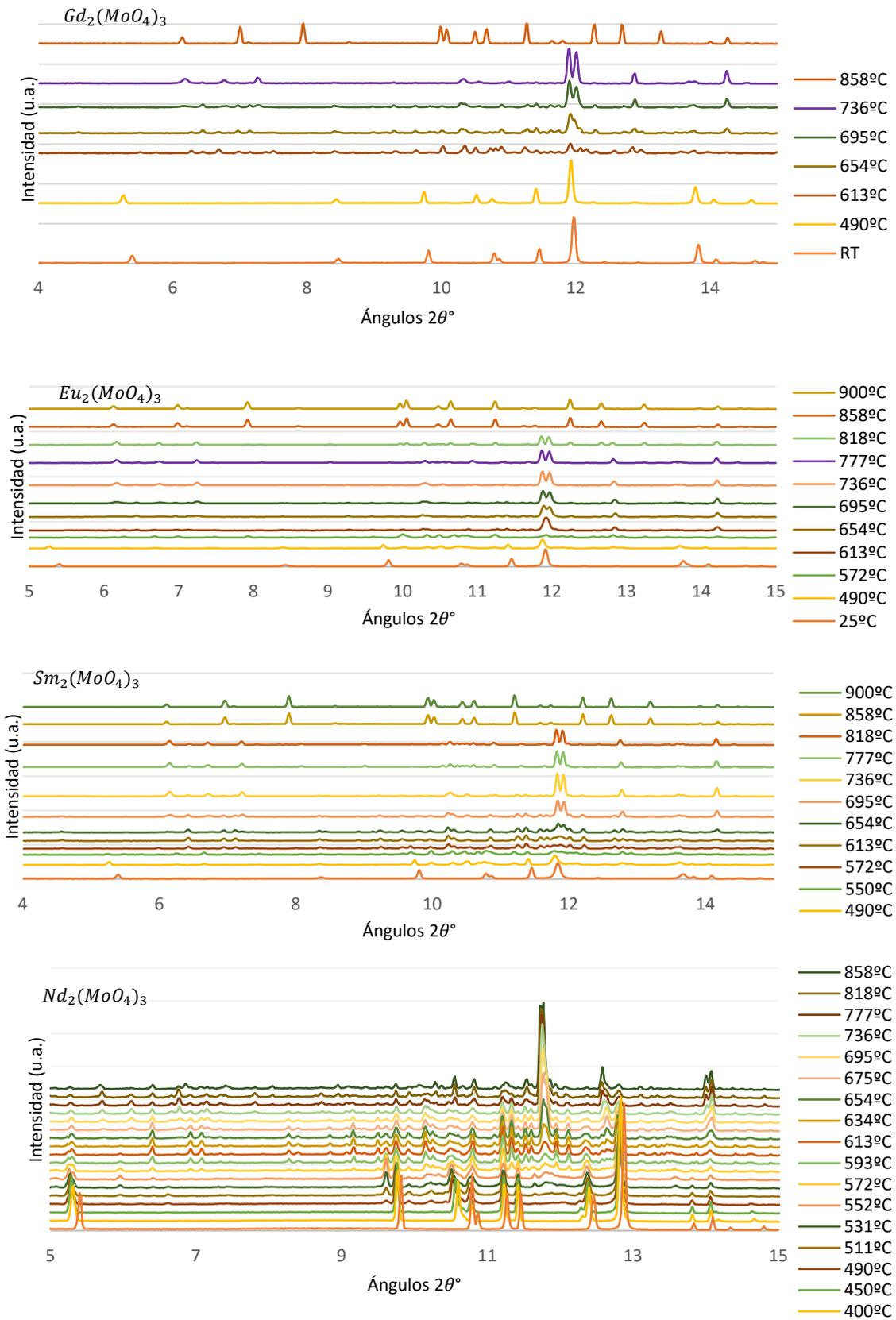


Figura 17. 1^{er} Ciclo de calentamiento para todas las muestras estudiadas

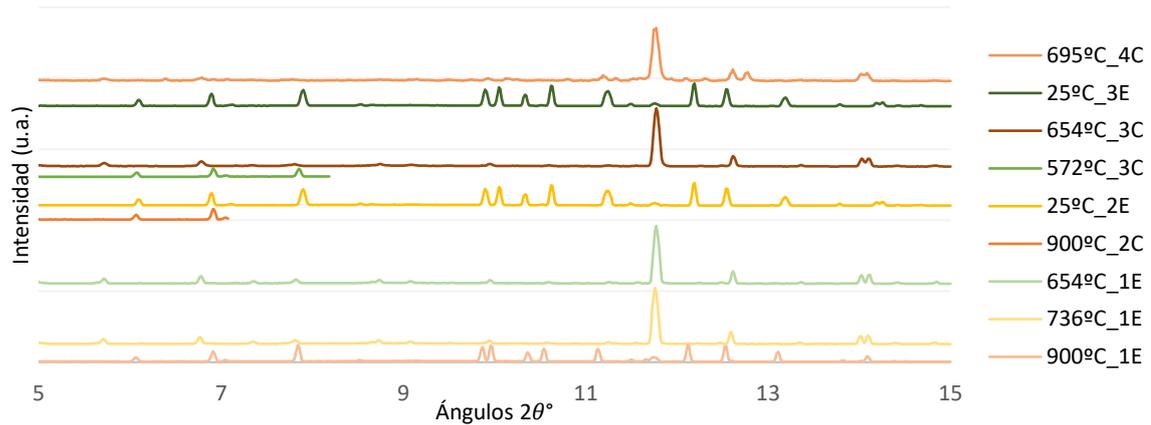


Figura 18. Resto de ciclos del $Nd_2(MoO_4)_3$

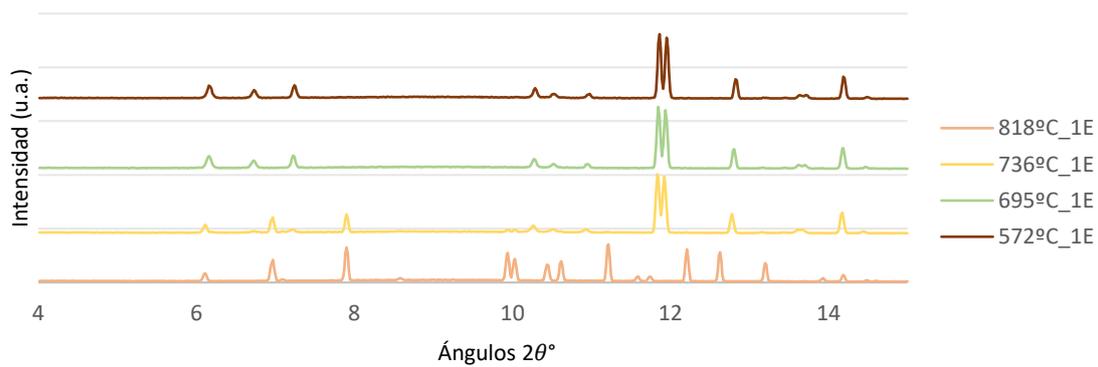


Figura 19. 1^{er} Ciclo de enfriamiento del $Sm_2(MoO_4)_3$

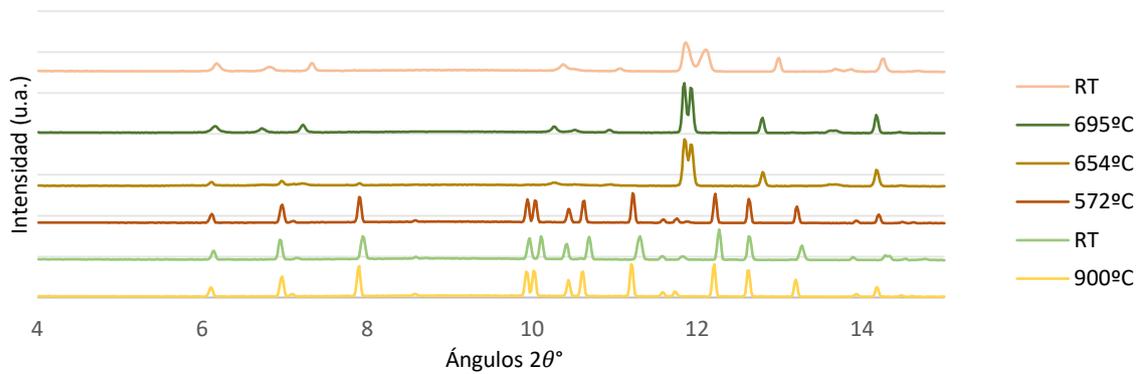


Figura 20. Resto de ciclos del $Sm_2(MoO_4)_3$

El primer enfriamiento del $Nd_2(MoO_4)_3$ y del $Sm_2(MoO_4)_3$ (Figs.18 y 19) son similares, ya que ambos parten de la fase β y tiene lugar una transición a las fases $La_2(MoO_4)_3$ y α , respectivamente a 736°C. Dichas fases se mantienen hasta condiciones ambiente y al volver a subir la temperatura, la fase β aparece prácticamente a la misma temperatura que en el calentamiento del primer ciclo. Entonces, procedemos a realizar un *quenching* desde 900°C, es decir, una bajada muy rápida de temperatura para *congelar* la fase β a temperatura ambiente. Tal como se observa en las Figuras 19 y 20 se consigue la fase β' a temperatura ambiente y se procede a calentarla en busca de una transición de fase que nunca ha sido descrita. No hemos visualizado la transición $\beta - \beta'$, que debe ocurrir alrededor 225°C para el $Nd_2(MoO_4)_3$ y a 197°C para el $Sm_2(MoO_4)_3$ y que es mucho más conocida [6]. Entre 572 – 654 °C tiene lugar una transición de fase $\beta - La_2(MoO_4)_3$ para el $Nd_2(MoO_4)_3$ y $\beta - \alpha$ para el $Sm_2(MoO_4)_3$, que ha sido visualizada por primera vez y no es

reversible. Si seguimos aumentando la temperatura, se repite la transición $La_2(MoO_4)_3 - \beta$ y $\alpha - \beta$ ya descritas en anteriores ciclos de calentamiento.

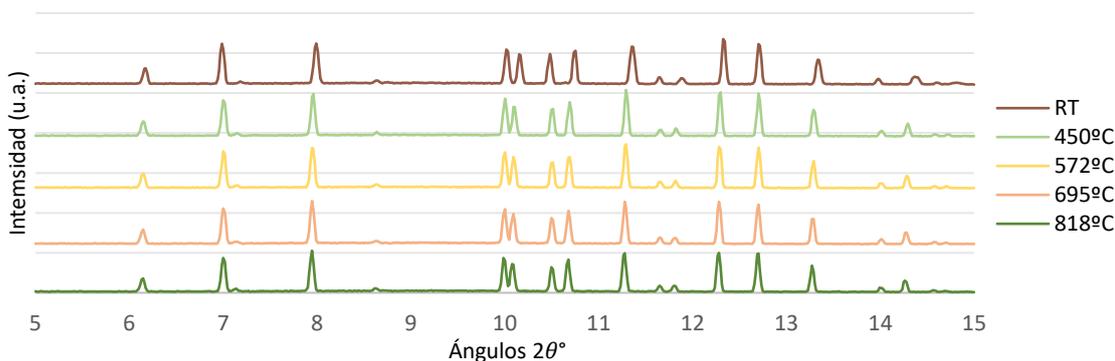


Figura 21. Ciclo de enfriamiento del $Gd_2(MoO_4)_3$

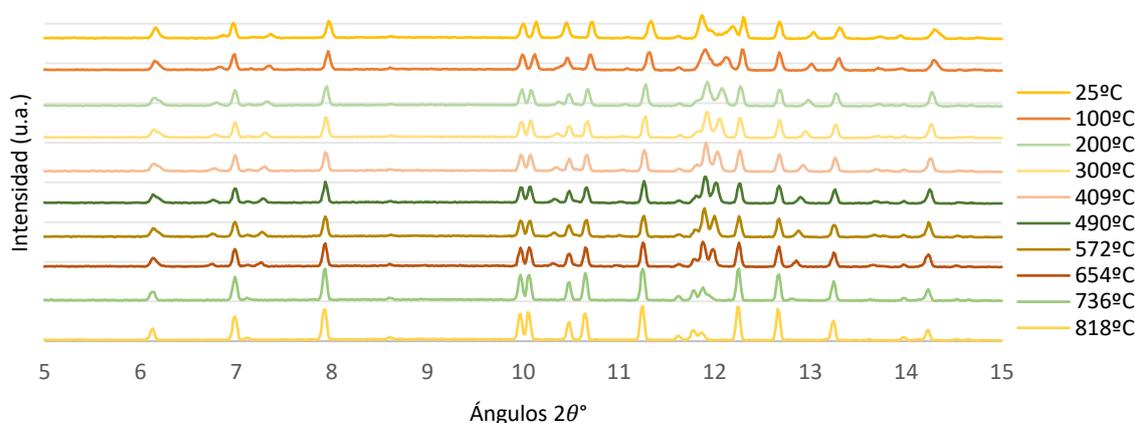


Figura 22. Ciclo de enfriamiento lento del $Eu_2(MoO_4)_3$

Las fases $\beta-Gd_2(MoO_4)_3$ y $\beta-Eu_2(MoO_4)_3$ parecen más estables porque no se observa la transición $\beta - \alpha$ al disminuir la temperatura con una velocidad intermedia. Esto hace posible que ambas fases β puedan crecer desde fundido [6]. En las Figuras 21 y 22, también se observa un desplazamiento muy pequeño de los picos hacia la izquierda debido a la expansión térmica. De cara a profundizar un poco más en la formación y las transiciones de fase, realizamos un refinamiento del perfil completo de difracción por medio del método de refinamiento Le Bail.

3.2. Refinamiento de los difractogramas y discusión

3.2.1 Refinamiento Le Bail y estrategias

Al tener un rango angular pequeño para las medidas, no tenemos información suficiente para poder realizar un refinamiento Rietveld en donde se refinan por mínimos cuadrados los parámetros de red, el perfil de los difractogramas y la estructura cristalina a partir de las fases encontradas en la literatura. Los factores atómicos aumentan linealmente con el número de electrones de la nube electrónica de cada átomo y su dependencia angular hace que los rayos difractados a mayores ángulos tengan intensidades más pequeñas [51]. Por tanto, se pierde información sobre los átomos

más ligeros como el oxígeno en presencia de átomos más pesados como el molibdeno y las tierras raras. Para realizar el refinamiento del perfil completo incluyendo las posiciones de los picos se recurrió al método de Le Bail [52]. Este refinamiento consiste en un proceso iterativo que permite ajustar el difractograma calculado al observado, basado en un ajuste de mínimos cuadrados. Entonces, no refinaremos las posiciones atómicas comparando las intensidades teóricas (calculadas desde los factores de estructura) con las experimentales. Las intensidades experimentales en el ciclo $n + 1$ se calcularán a partir del conjunto de intensidades estimadas en el ciclo anterior n :

$$I_c^{n+1}(\mathbf{H}) = \sum_i I_c^n(\mathbf{H}) \Omega(2\theta_i) \left[\frac{y_o^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)}{y_c^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)} \right] \quad (3.1)$$

donde $I_c^{n+1}(\mathbf{H})$ es la intensidad calculada (área integrada) en el ciclo $n + 1$ del pico de Bragg que corresponde al vector \mathbf{H} ; $I_c^n(\mathbf{H})$ la intensidad calculada del mismo pico en el ciclo anterior; $\Omega(2\theta_i)$ la función de perfil en el ángulo $2\theta_i$. Además, el cociente entre corchetes viene dado por la diferencia entre los valores de intensidad observada y del *background* en los puntos dividido entre la diferencia entre los valores de intensidad calculada y del *background* en el mismo punto, siempre para el ciclo n .

En general, la intensidad calculada en el punto $2\theta_i$ será:

$$y_c(2\theta_i) = \sum_j I_{c_j} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + y_b(2\theta_i) \quad (3.2)$$

El sumatorio se hace sobre todas las reflexiones vecinas en las posiciones $2\theta_j$, añadiendo la aportación del fondo en el mismo punto: $y_b(2\theta_i)$. Nótese que necesitamos un primer valor de $I_c^0(\mathbf{H})$ antes de iniciar el primer ciclo de refinamiento. Existe una instrucción con la que el programa genera estas primeras intensidades dibujando picos (dada la función de perfil) y calculando sus áreas en las reflexiones de Bragg dadas por los parámetros de red iniciales, que escogimos de la literatura. Para modelizar el *background* se escogieron puntos del difractograma y se realizó una interpolación lineal.

Como función de perfil se emplea normalmente la función Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox y Hastings que involucra correcciones de asimetría por divergencia axial [53]. Esta función contempla los efectos de ensanchamiento debidos a las microdeformaciones y al tamaño de grano o de dominio. Para este tipo de función, la forma Ω y anchura β del perfil poseen una mezcla de componentes gaussiana y lorentziana:

$$\Omega(2\theta, \beta) = \eta \cdot L(2\theta, \beta_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, \beta_G) \quad (3.3)$$

$$\beta_L = X \cdot \cos \theta + Y \cdot \tan \theta + Z \quad (3.4)$$

$$\beta_G^2 = P \cdot \cos(2\theta) + U \cdot \tan(2\theta) + V \cdot \tan \theta + W \quad (3.5)$$

Dónde los parámetros X, Y, Z, P, U, V y W se pueden refinar [54]. El parámetro U da información directa sobre las microdeformaciones $\frac{\Delta d}{d}$, siendo d el espaciado interplanar; el parámetro X proporciona información directa sobre los tamaños del grano o de sus dominios con la misma dependencia del ángulo θ que tiene fórmula de Scherrer [55]. El parámetro Y posee una dependencia similar con el ángulo θ al parámetro U , que puede poseer información sobre los tamaños del grano, aunque es más difícil de deducir. El resto de parámetros se relacionan con la resolución instrumental. Para obtener unos valores de partida correctos, se realizó el experimento de difracción con una muestra estándar, en nuestro caso, polvo de cuarzo, y escogimos los parámetros de perfil de dicho refinamiento como parámetros de partida.

Para definir la función de perfil es importante saber la longitud de la base del pico que elegimos para simular cada pico ($wdt \equiv$ número de veces la anchura a media altura del pico).

Se partió de los parámetros de celda encontrados en la literatura y los parámetros de perfil se obtuvieron al medir el cuarzo como muestra patrón. Los puntos del *background* no se refinaron.

Los parámetros que definen el modelo se refinan hasta que alcanzan la convergencia; determinada por la siguiente expresión que debe ser un mínimo [17]:

$$S = \sum_{i=1}^N [y_0(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2 \quad (3.6)$$

También, se puede utilizar una expresión similar con un factor de ponderación w_i . El sumatorio se aplica a todos los puntos de los datos del patrón de difracción. Para determinar la calidad del acuerdo obtenido, entre los valores observados (y_0) y calculados (y_c), se utiliza el conjunto de factores R convencionales (ver material suplementario S5[17]). Teniendo en cuenta los valores obtenidos para los distintos factores R, se puede considerar que los ajustes calculados han sido satisfactorios. Sin embargo, a partir de la inspección visual de las Figuras 23-27 también podemos apreciar la calidad de los refinamientos.

3.2.2 Primer ciclo de calentamiento

En las Figuras 23, 24 y 25 se representan las gráficas de los refinamientos de los difractogramas tomados en el primer calentamiento, excepto para el caso del $Nd_2(MoO_4)_3$ porque era muy complicado identificar todas fases que seguían coexistiendo, ya que la temperatura no era homogénea. Se observan los difractogramas obtenidos experimentalmente en **rojo** y los calculados teóricamente (intensidades por el método Le Bail) en **negro**. Las reflexiones de Bragg de las distintas fases, a diferentes alturas, se han coloreado con los mismos colores de las fases a las que corresponden.

Para los compuestos de $Gd_2(MoO_4)_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$ y $Sm_2(MoO_4)_3$, vemos que los resultados son muy similares, y se confirma así, la aparición de los molibdatos no estequiométricos con la estructura del $Eu_4Mo_7O_{27}$ y del $Eu_2Mo_4O_{15}$. El primero coexiste con el MoO_3 y, ambos, con el Gd_2O_3 , Eu_2O_3 y Sm_2O_3 , respectivamente.

A la temperatura de 572°C, observamos picos de la fase β en el $Eu_2(MoO_4)_3$, antes de la formación de la fase α . Este resultado habría que revisarlo con más detalle porque es completamente inesperado. El refinamiento ha servido para confirmar las fases anteriormente identificadas y para comprobar que no se forman nuevas fases desconocidas. En el caso de la formación del $Nd_2(MoO_4)_3$, se habían identificado la fase del $Pr_2Mo_4O_{15}$ en lugar de su polimorfo el $Eu_2Mo_4O_{15}$. Sin embargo, el refinamiento era muy complejo por el calentamiento no homogéneo que ya hemos explicado anteriormente. Se han representado sólo los refinamientos realizados a las temperaturas escogidas.

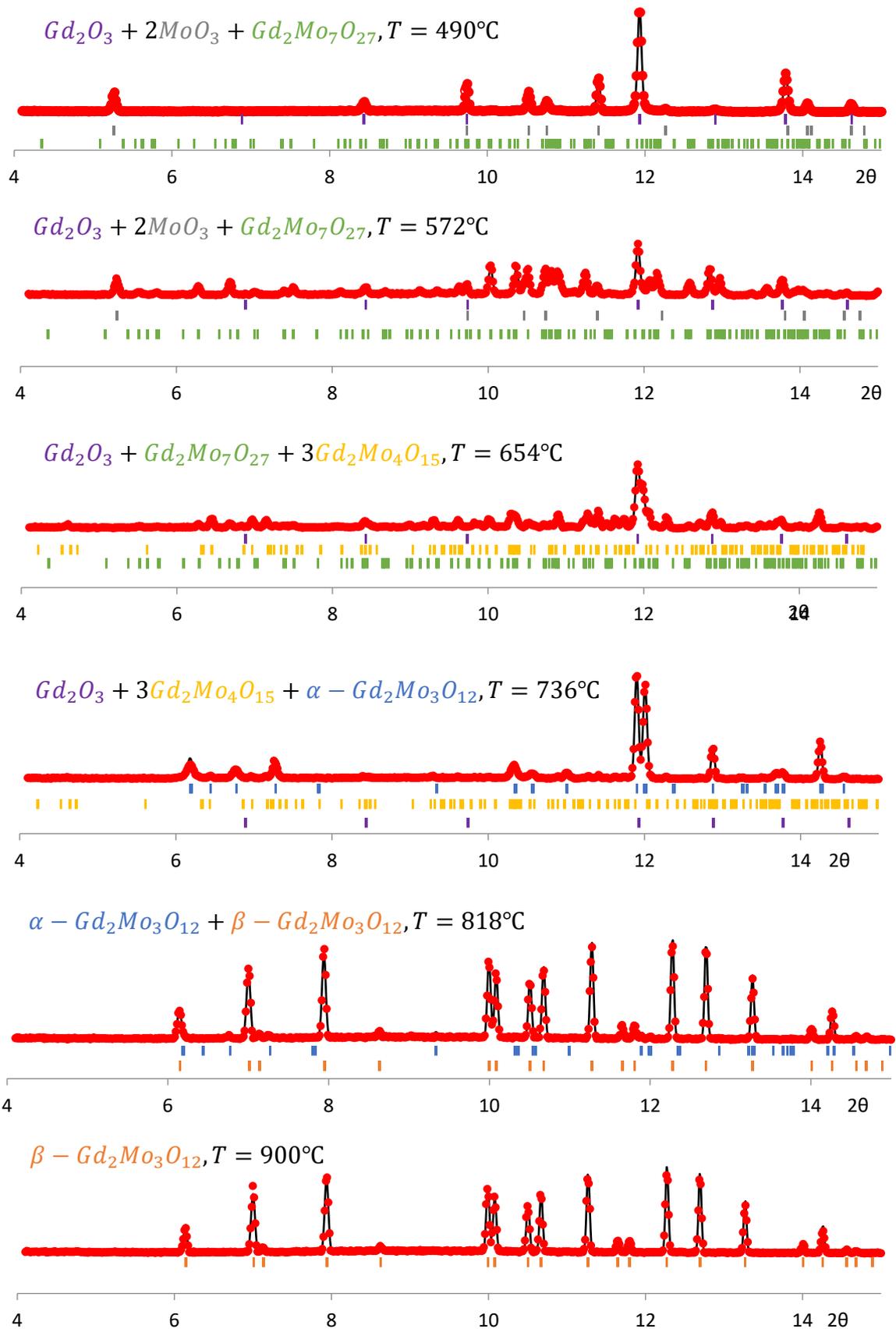


Figura 23. Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el $Gd_2(MoO_4)_3$. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases.

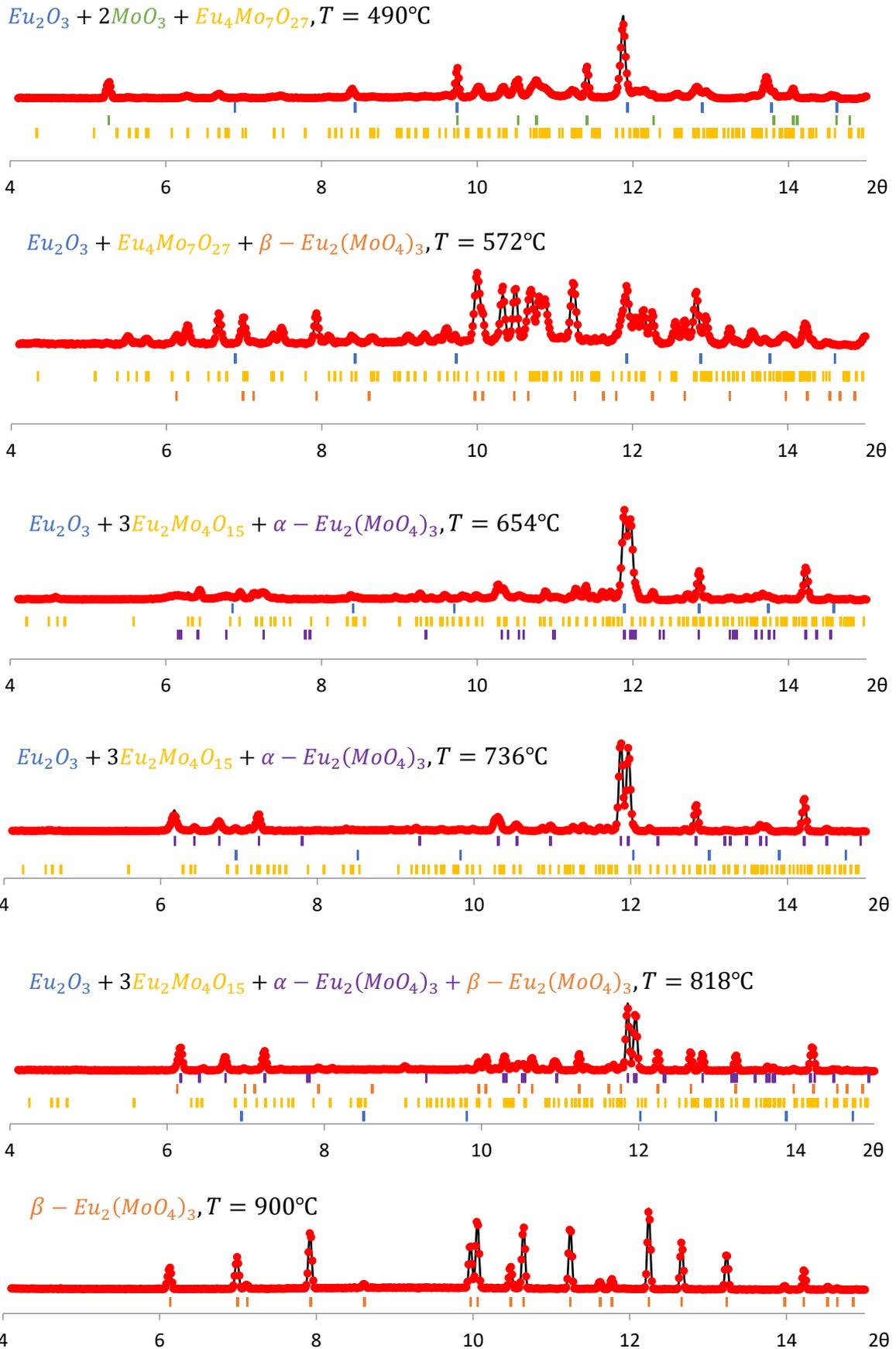


Figura 24. Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el $Eu_2(MoO_4)_3$. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases.

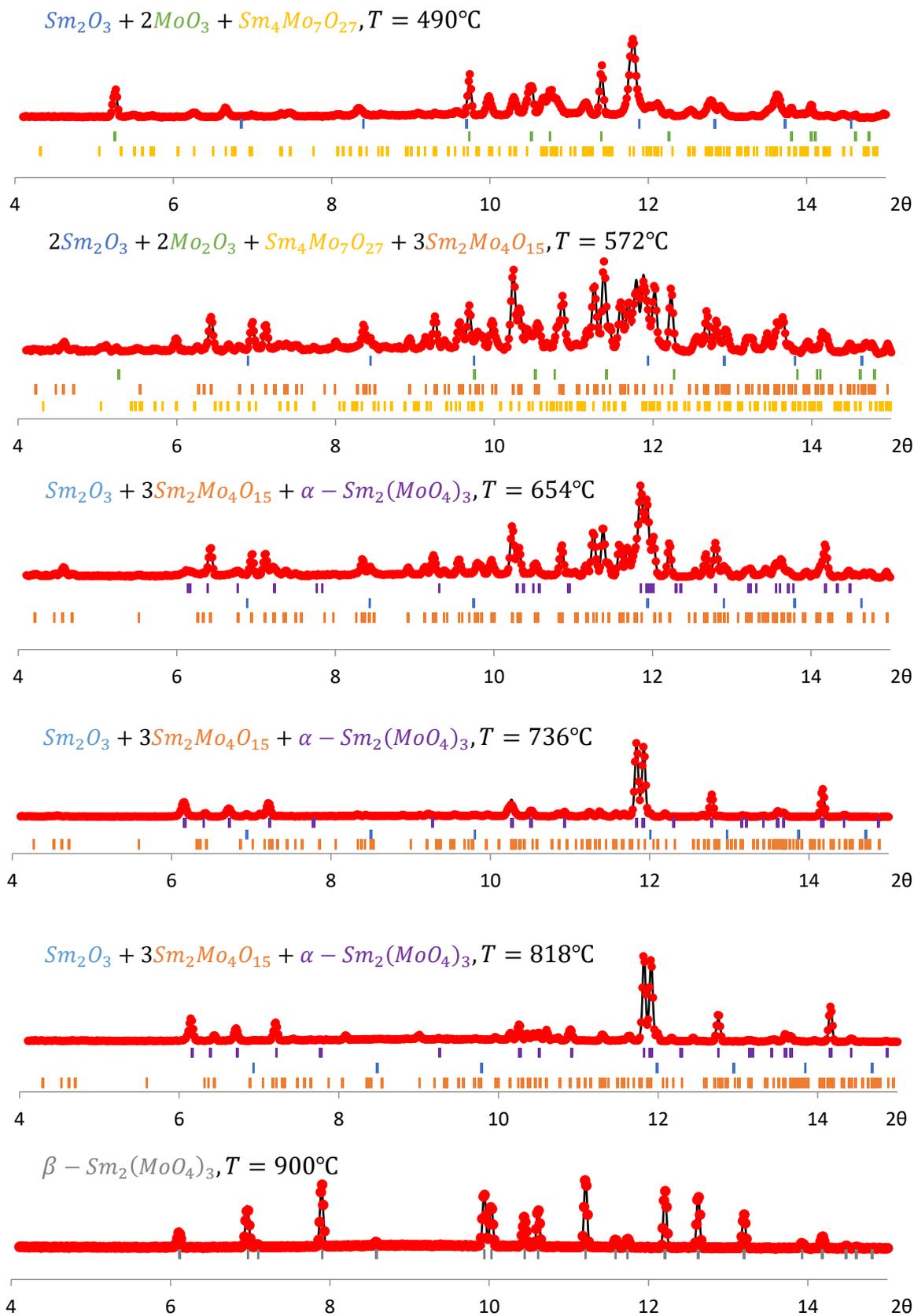


Figura 25. Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el $Sm_2(MoO_4)_3$. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases.

RT	Gd_2O_3 1277,73(2)	MoO_3 203,09(2)	
490°C	Gd_2O_3 1282,01(4)	MoO_3 208,91(2)	$Gd_4Mo_7O_{27}$ 4743(2)
572°C	Gd_2O_3 1282,92(6)	MoO_3 210,4(1)	$Gd_4Mo_7O_{27}$ 4753,1(2)
654°C	Gd_2O_3 1282,9(1)	$Gd_4Mo_7O_{27}$ 4756,1(5)	$Gd_2Mo_4O_{15}$ 965,3(1)
736°C	$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$ 965,8(3)	$Gd_2Mo_4O_{15}$ 968,0(2)	$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$ 960,53(5)
818°C	$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ 589,88(1)	$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ 589,88(4)	
900°C	$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ 589,88(1)		

Tabla 6. Volumen de las fases refinadas a distintas temperaturas para el $Gd_2(MoO_4)_3$

RT	Eu_2O_3 1284,11(3)	MoO_3 203,01(1)		
490°C	Eu_2O_3 1278,3(2)	MoO_3 208,78(3)	$Eu_4Mo_7O_{27}$ 4757,4(3)	
572°C	Eu_2O_3 1281,4(1)	$Eu_4Mo_7O_{27}$ 4777,6(4)	$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$ 589,85(6)	
654°C	Eu_2O_3 1284,29(9)	$Eu_2Mo_4O_{15}$ 962,7(1)	$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$ 953,1(1)	
736°C	Eu_2O_3 1252,5(2)	$Eu_2Mo_4O_{15}$ 973,7(1)	$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$ 972,8(8)	
818°C	Eu_2O_3 1253,9(3)	$Eu_2Mo_4O_{15}$ 967,50(8)	$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$ 972,27(4)	$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$ 593,11(2)
900°C	$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$ 595,11(3)			

Tabla 7. Volumen de las fases refinadas a distintas temperaturas para el $Eu_2(MoO_4)_3$

RT	Sm_2O_3 1292,2(3)	MoO_3 202,68(1)		
490°C	Sm_2O_3 1277,0(2)	MoO_3 208,75(4)	$Sm_4Mo_7O_{27}$ 4800,2(8)	
572°C	Sm_2O_3 976,15(5)	MoO_3 208,92(2)	$Sm_4Mo_7O_{27}$ 4887,3(8)	$Sm_2Mo_4O_{15}$ 980,23(5)
654°C	Sm_2O_3 1262,0(5)	$Sm_2Mo_4O_{15}$ 961,69(6)	$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$ 961,69(6)	
736°C	Sm_2O_3 1269,1(6)	$Sm_2Mo_4O_{15}$ 974,4(2)	$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$ 984,37(5)	
818°C	$\beta - Sm_2(MoO_4)_3$ 600,4(4)	$Sm_2Mo_4O_{15}$ 971,08(2)	$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$ 986,73(8)	
900°C				

Tabla 8. Volumen de las fases refinadas a distintas temperaturas para el $Sm_2(MoO_4)_3$

Las *Tablas 6, 7 y 8*, muestran el volumen de celda calculado en el refinamiento para cada fase a las distintas temperaturas escogidas, para así corroborar la estabilidad de las fases identificadas. Para ello, se debe calcular el volumen por átomo de las distintas fases que forman la muestra. Debe comprobarse que la suma de las masas de los átomos de cada tipo, en el conjunto de fases de la mezcla, debe ser un múltiplo de la fórmula $RE_2Mo_3O_{12}$. Esta fórmula responde a la estequiometría que se quería conseguir dadas las cantidades de óxidos de partida. Se puede comprobar que los molibdatos no estequiométricos tienen volúmenes por átomo intermedios entre las fases α y β . Por lo tanto, es muy factible que puedan aparecer a temperaturas más bajas antes de la formación de los denominados trimolibdatos.

3.2.3 Sigüientes ciclos de enfriamiento y calentamiento: transiciones de fase

También se refinaron difractogramas de los sigüientes ciclos de enfriamiento y calentamiento que confirmaron las transiciones de fase que se habían detectado al identificar las fases que aparecían al cambiar la temperatura. La fase del $La_2(MoO_4)_3$ y la fase α se forman alrededor de $800^\circ C$ para el $Nd_2(MoO_4)_3$ y para los trimolibdatos de *Sm*, *Eu* y *Gd*, respectivamente. Se observa que las fases con estructura de chelita modulada se forman a mayor temperatura, es decir, a medida que el radio del lantánido aumenta. No se refinaron todos los difractogramas porque se alargaría mucho este trabajo. Esto hubiera permitido ver la evolución de los parámetros de red en torno a las transiciones de fase. Se trata de una interesante transición de fase reversible de primer orden no muy común entre dos fases en estado sólido no relacionadas por simetría, suficientemente energéticas, que debe dar lugar a picos intensos en la capacidad calorífica y en la permitividad eléctrica, por ejemplo.

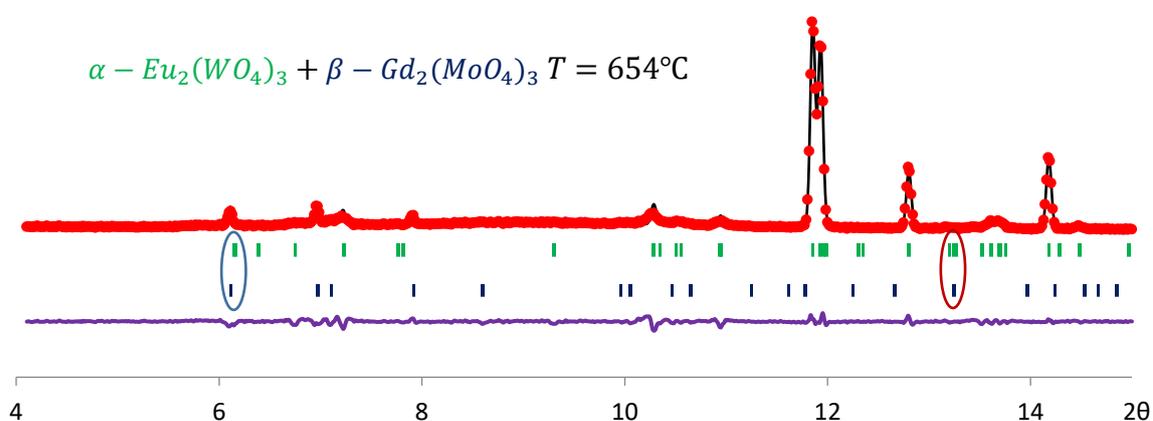


Figura 26. Resultado del refinamientos del $Sm_2(MoO_4)_3$ a $654^\circ C$. Se indican los datos observados experimentales (rojo), los datos calculados (negro) y la diferencia entre ellos (violeta). Además de las posiciones de Bragg para la fase $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$ (verde) y la fase $\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ (azul).

Sin embargo, nos centramos en refinar difractogramas a temperaturas donde se observaban mezcla de fases con el propósito de encontrar reflexiones de Bragg similares que pudieran ayudar a entender los mecanismos de transición entre dos fases sin relación de simetría. Para ello, aprovechamos otro importante resultado nunca descrito: las transiciones $\beta \Rightarrow \alpha$ y $\beta \Rightarrow La_2(MoO_4)_3$, que ocurrieron cuando calentamos las muestras con fase β desde temperatura ambiente. En la *Figura 26* se observa el refinamiento a $654^\circ C$ de la mezcla de fases α y β del $Sm_2(MoO_4)_3$. El refinamiento es bueno, aunque los picos de la fase α parecen bastante anchos. Esto ha podido ocurrir porque se está

formando dicha fase α a partir de la fase β . La reflexión (110) y la (212) de la fase α es muy similar a la reflexión (101) y las reflexiones (113), (041) y (-114) de la fase β , entonces, con un análisis de la estructura más exhaustivo deberíamos poder distinguir motivos estructurales comunes que facilitarían dicha transición. Dichas reflexiones están marcadas con una elipse en los respectivos colores.

Como último resultado podemos destacar la detección de una mezcla de las fases α y la del $La_2(MoO_4)_3$ en el calentamiento del $Nd_2(MoO_4)_3$ a $695^\circ C$ (Figura 27). Conseguimos esta mezcla partiendo desde temperatura ambiente desde la fase β' y subiendo la temperatura bruscamente ($30^\circ C/min$). Se esperaba obtener la fase del $La_2(MoO_4)_3$, sin embargo, también aparece la fase α , que no es habitual en este compuesto. Hemos comparado este comportamiento con la formación de una fase incommensurable para $Pr_2(MoO_4)_3$ [28]. Al dibujar parte de la estructura de esa fase incommensurable, los autores distinguen lo que denominan *defectos de apilamiento* en una típica estructura de chelita modulada del tipo $La_2(MoO_4)_3$. Estos defectos aparecen al considerar un vector de modulación incommensurable, tal como hemos explicado en el apartado 1.3.1. Nosotros habíamos destacado que tales defectos tienen una estructura similar a la fase α . Entonces, la mezcla de fases puede ser compatible con la formación de una fase incommensurable en la que los defectos de apilamiento llegan a tener una dimensión lo suficientemente grande para que pueda distinguirse una nueva red cristalina con fase α mezclada con la red de fase $La_2(MoO_4)_3$.

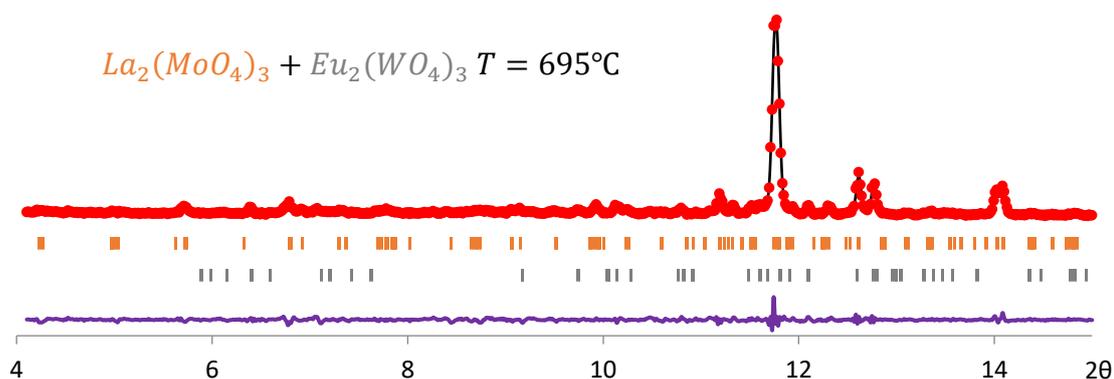


Figura 27. Resultado del refinamiento del $Nd_2(MoO_4)_3$ a $695^\circ C$. Se indican los datos observados experimentales (rojo), los datos calculados (negro) y la diferencia entre ellos (violeta). Además de las posiciones de Bragg para la fase del $La_2(MoO_4)_3$ (naranja) y la fase $Eu_2(WO_4)_3$ (gris).

3.3. Conclusiones y Trabajos Futuros

3.3.1 Conclusiones

Con este trabajo se constata el interés de la familia de compuestos con estequiometría $RE_2(MoO_4)_3$, no sólo por los polimorfos que presenta y las transiciones de fase, algunas descritas por primera vez, sino también por la formación de nuevos molibdatos durante la reacción de estado sólido. Entre estos nuevos molibdatos no estequiométricos, mucho menos conocidos, hay también polimorfos con propiedades físicas aún por determinar.

El estudio de la síntesis de estado sólido por termodiffractometría en polvo cristalino utilizando radiación sincrotrón, aunque no es muy común, ha resultado ser la técnica más adecuada para hacer el seguimiento de la formación y transiciones de diferentes fases que van apareciendo en los distintos ciclos de calentamiento y enfriamiento a partir de los óxidos de molibdeno y tierras raras.

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 de la evolución térmica de la celda unidad. En particular, las mezclas de fases quedan cuantitativamente identificadas dado que, aunque no se puede determinar con exactitud su estructura cristalina en función de la temperatura, al ser conocida, podría calcularse con gran precisión el porcentaje de fase que habría en la mezcla.

Concretamente se identificaron y se refinaron varias fases desde el óxido de molibdeno, de tierra rara y los molibdatos, hasta conseguir la fase α y la fase β del $Gd_2(MoO_4)_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $Sm_2(MoO_4)_3$; la fase del $La_2(MoO_4)_3$ y la fase β para el $Nd_2(MoO_4)_3$. Las identificaciones se realizaron para todas las temperaturas medidas desde temperatura ambiente hasta 900°C en varios ciclos de calentamiento y enfriamiento. Luego, los refinamientos se hicieron para temperaturas seleccionadas donde nos asegurábamos que existían cambios de fases.

En relación los molibdatos no estequiométricos en el primer ciclo de calentamiento, se comprobó, con el refinamiento Le Bail, que la identificación era correcta y que tales fases podían ser estables. Para el resto de ciclos de calentamiento y enfriamiento, con diferentes rampas, se confirmaron las transiciones reversibles $\alpha \Leftrightarrow \beta$ y $La_2(MoO_4)_3 \Leftrightarrow \beta$ y la dependencia de la temperatura de transición con el radio iónico. También se detectaron nuevas transiciones de fase $\beta \Rightarrow \alpha$ y $\beta \Rightarrow La_2(MoO_4)_3$, que nunca se habían descrito y que se consiguieron al calentar la fase β' desde temperatura ambiente y que no son reversibles al enfriar.

Los refinamientos Le Bail también nos permitieron analizar con más detalle la coexistencia de las fases del tipo chelita modulada con la fase β , y que servirá para poder describir los mecanismos estructurales de transición entre dos fases sin relación de simetría. También nos permitió detectar la posibilidad de una mezcla de fases del tipo chelita modulada (α y $La_2(MoO_4)_3$) en el $Nd_2(MoO_4)_3$, lo que puede explicar la aparición de fases inconmensurables en este tipo de compuestos.

3.3.2 Trabajo futuro

Gran parte del trabajo aquí presentado puede ser completado y reescrito en forma de posible publicación científica. Deberían refinarse todos los difractogramas posibles para tener la evolución de los parámetros de red con la temperatura de todas las fases, incluyendo los óxidos y fases no estequiométricas respecto a las que tienen la fórmula $RE_2(MoO_4)_3$. Así, podría representarse el volumen por átomo de cada fase (pudiendo estar mezclada) frente a la temperatura y comprobar que tales fases son estables en las temperaturas en las que aparecen.

Las mezclas de fases de chelita modulada y fases β' en los calentamientos y enfriamientos posteriores a la formación de estas fases deben revisarse con detalle para encontrar parámetros geométricos y motivos estructurales que expliquen los mecanismos estructurales de estas transiciones de fase que no están relacionadas por simetría pero que son casi siempre reversibles, salvo la transición $\alpha \Leftrightarrow \beta$ o $La_2(MoO_4)_3 \Leftrightarrow \beta$ bajando la temperatura. En el caso particular del $Nd_2(MoO_4)_3$ debemos describir con más detalle la posible mezcla de fases entre chelitas moduladas y su relación con la fase inconmensurable encontrada en el $Pr_2(MoO_4)_3$.

Cálculos desde primeros principios también podrían ayudar a estudiar la estabilidad de todas las fases desde los óxidos hasta los compuestos con estequiometría $RE_2(MoO_4)_3$ pasando por otros molibdatos no estequiométricos.

Este trabajo también ha servido para encontrar posibles fases en el compuesto $\beta' - Eu_2(MoO_4)_3$ al ser sometido a alta presión. En el TFG de mi compañera Eva [56] se presupone un “desmezcle” en molibdatos no estequiométricos y óxido de *Eu* a 2 GPa.

Material Suplementario

S1. Estructuras cristalinas moduladas

En general, una estructura cristalina presenta una periodicidad en el espacio de 3D que se produce por simetría de traslación. Sin embargo, existe una amplia variedad de estructuras, denominadas cristales aperiódicos [57], donde se exhiben un orden de largo alcance sin simetría de red.

Nos centraremos en explicar brevemente, a continuación, las estructuras moduladas inconmensurables en el espacio directo: estas estructuras producen reflexiones agudas adicionales de Bragg (satélites) que no pueden describirse en términos de sólo los 3 índices h, k, l . Sin embargo, cuando la descripción de la estructura se amplía a cuatro o más dimensiones (se utilizan 4 o más índices para indexar las reflexiones de Bragg) se puede ver que la estructura es efectivamente periódica (en el *superespacio* de dimensiones superiores). Esta es la base de la cristalografía superespacial, que se utiliza para describir todos los cristales aperiódicos [58].

El término *moduladas* refleja la variación de los lugares atómicos (posición y ocupación) con respecto a una estructura periódica ideal. Otra definición más formal sería: la derivación del uso de las funciones de ondas moduladas de los átomos en la descripción matemática de esas estructuras. Cuando la longitud de onda o periodo de la función que modifica una estructura cristalina para convertirla en modulada no es un múltiplo racional del periodo de la red cristalina original, se pierde el orden a largo alcance y entonces, se denomina *inconmensurable*. Una estructura inconmensurablemente modulada es más que una simple estructura derivada del tratamiento matemático de las variaciones de las posiciones y ocupaciones atómicas - puede revelar las causas de los desplazamientos atómicos y proporcionar información sobre las interesantes propiedades como las magnéticas, superconductoras, etc. que poseen muchas de estas estructuras [59]. El estudio de las estructuras moduladas inconmensurables y el desarrollo de la teoría es un campo de investigación activo dentro de la cristalografía, como se refleja en publicaciones de la IUCr (Unión Internacional de Cristalografía) muy recientes.

En el espacio directo, los vectores \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) definen la celda promedio y los vectores \mathbf{a}_j ($j = 4, \dots, 3 + d$) definen el subespacio generado al transformar los vectores recíprocos \mathbf{a}_j^* . Así, cualquier punto de la red en el superespacio $(3 + d)D$ directo viene dado por los vectores: $\mathbf{a}_{s,i} = (\mathbf{a}_i, -\sum_j^d \sigma_{ji} \mathbf{a}_j)$ (añadimos el subíndice s para distinguir entre la celda superespacial ($\mathbf{a}_{s,i}$) y la tridimensional (\mathbf{a}_i)). Siendo σ_{ji} la matriz que sirve para describir los vectores base *satélite* de la red recíproca \mathbf{q}_{3+j}^* como combinación lineal de los vectores \mathbf{a}_i^* , tal y como veremos en el apartado 5. Además, también se cumple la condición de ortogonalidad entre vectores base: $\mathbf{a}_{s,i} \cdot \mathbf{a}_{s,j}^* = \delta_{ij}; i, j = 1, \dots, 3 + d$.

Los elementos de simetría en el espacio $(3 + d)D$ deben dejar constancia de la ausencia de simetría traslacional. Se expresan de la siguiente forma: $\{R, \varepsilon | \mathbf{L}, r^d\}$, donde ε es una matriz $d \times d$ que define la rotación entre las d coordenadas adicionales y r^d son las componentes traslacionales a lo largo de las coordenadas adicionales. Al igual que en el espacio $3D$, la simetría puntual viene dada por la matriz R .

Los grupos superespaciales en el espacio $(3 + d)D$ expresan de forma similar a los grupos espaciales en el espacio $3D$. El símbolo de Herman-Mougín del grupo espacial básico, es un símbolo para el denominador vector de modulación y la definición de cambios intrínsecos en la dimensión d que se deducen de las ausencias sistemáticas en los patrones de difracción. Existen 756 grupos superespaciales, excluyendo pares enantiomórficos. Por ejemplo, derivado del grupo espacial $C2/c$: $C2/c(0\beta 0)00$, $C2/c(0\beta 0)s0$, $C2/c(\alpha 0 \gamma)00$ y del $Pba2$ el supergrupo $Pba2(\alpha 0 1/2)000$ [60].

S2. Difracción por una estructura modulada [22]

En el caso de las estructuras moduladas, a cada nudo de la red recíproca h_i , con $i = 1, 2, \dots, 3 + d$, se le asocia un factor de estructura $F(h_1, h_2, h_3, h_4 \dots)$, donde la suma se realiza para todos los vectores recíprocos del superespacio.

Un patrón de difracción de una estructura modulada consistirá en unas reflexiones principales que corresponden a la estructura promedio y una serie de reflexiones que denominaremos satélite. Así, cualquier punto de la red recíproca viene dado por un vector \mathbf{H} definido de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + \dots + h_{3+d} \mathbf{a}_{3+d}^* \quad (\text{S.1})$$

Como ya hemos comentado, los vectores con subíndice $3 + d$ pueden expresarse como combinación lineal de los vectores de la red recíproca del espacio 3D. Dado que las estructuras moduladas que nos conciernen son $(3 + 1)$ dimensionales, podemos simplificar la expresión anterior como:

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + kb^* + lc^* + m\mathbf{q}, \text{ con } \mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^* \quad (\text{S.2})$$

De forma que el vector \mathbf{q} lo denominaremos vector de modulación y está relacionado a su vez con las funciones de modulación que ayudan a describir la función de densidad electrónica en el espacio tridimensional. En la *Figura S1*, se representan las secciones de la red recíproca $hk0$ para las estructuras que nos conciernen, donde se indica cómo se han calculado los vectores \mathbf{q} .

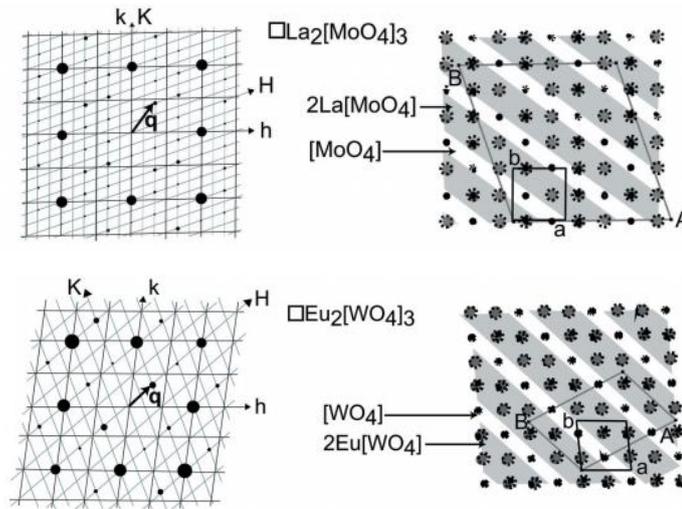


Figura S1. A la izquierda, representamos las secciones de la red recíproca $hk0$ para el $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ y el $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Y a la derecha, vemos la obtención de la red directa. La figura ha sido tomada de la ref. [22]

$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	$\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{a}^* + \frac{8}{9}\mathbf{b}^*$
$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\mathbf{q} = \frac{2}{3}\mathbf{a}^* + \frac{2}{3}\mathbf{b}^*$

Tabla S1. Vectores de modulación (\mathbf{q})

S3. Elección de la celda convencional a partir de la supercelda en las chelitas [22]

Se ha seleccionado la celda unidad experimental (paralelogramo) a partir de la supercelda (rectángulo rojo) de las dos estructuras chelitas moduladas. Ambas superceldas $a_s b_s$ y $a_{exp} b_{exp}$ son centradas (En $z = 0$, círculos negros y en $z = 1/2$, círculos abiertos naranjas para ambos compuestos) (Figura S2).

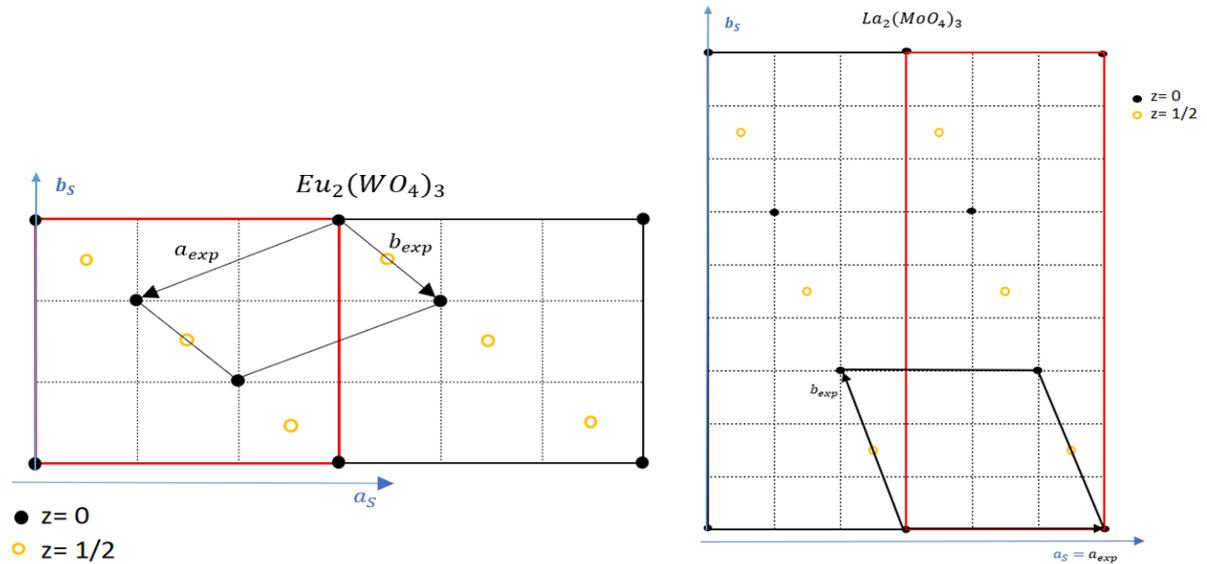


Figura S2. Celda unidad experimental del $Eu_2(WO_4)_3$ (izquierda) y $La_2(MoO_4)_3$ (derecha) desde la supercelda (rectángulo rojo) generadas por estructuras de chelitas moduladas commensurables.

S4. Relación entre la ley de Bragg y las Condiciones de Laue

Sabemos que $|\mathbf{H}| = H = \frac{1}{d_{hkl}}$ (sección 2.4).

Si el ángulo entre \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 es 2θ , dado que:

$$(k - k_0)^2 = 4\pi^2 H^2$$

$$k^2 - 2kk_0 + k_0^2 = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2}$$

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} - 2\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\cos(2\theta) + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2}$$

$$\left(\frac{1}{\lambda^2}\right) \cdot 2[1 - \cos(2\theta)] = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\cos(2\theta)}{1/\lambda^2}$$

de donde se deduce, teniendo en cuenta la identidad trigonométrica, $\text{sen}\theta = \sqrt{\frac{1 - \cos(2\theta)}{2}}$, la **Ley de Bragg**: $\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$ (Fig. S3).

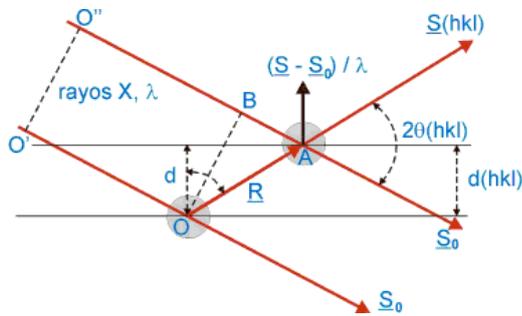


Figura S3. Representación de la ley de Bragg dados los planos de reflexión con espaciados [43]:

$$d(hkl) = \frac{|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0|}{\lambda} = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$$

S5. Factores de acuerdo para el refinamiento Rietveld y el refinamiento Le Bail convencionales [51]

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{0i} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{0i}|} \equiv \text{perfil}$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i |y_{0i} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_{0i}|^2} \right]^{1/2} \equiv \text{perfil ponderado}$$

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_k |l_k - l_{ck}|}{\sum_k |l_k|} \equiv \text{Intensidades integradas}$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum_i (w_i \cdot y_{0i}^2)} \right]^{1/2} \equiv \text{Valor esperado}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \equiv \text{Bondad del ajuste}$$

donde: $N \equiv n^\circ$ total de puntos en el patrón menos el n° total de puntos excluidos,

$P \equiv$ el n° de parámetros refinados,

$C \equiv$ el n° de funciones restrictivas estrictas,

$N - P + C \equiv$ valor que corresponde con el número de grados de libertad,

w_i : peso de las observaciones calculado como: $w_i = \frac{1}{\sigma_{oi}}$; donde $\sigma_{oi} \equiv$ varianza de y_{oi}

Referencias

- [1] Fabbri, E., Lei Bi, D. Pergolesi, E. Traversa. "Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes." *Adv. Mater.* 2012, 24, 195–208
- [2] Morozov, V. A., Bertha, A., Meert, K. W., Van Rompaey, S., Batuk, D., Martinez, G. T., Martinez, S. Van Aert, P. F. Smet, M. V. Raskina, D. Poelman, A.M. Abakumov, J. Hadermann. "Incommensurate Modulation and Luminescence in the $\text{CaGd}_{z(1-x)}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{y(1-y)}(\text{WO}_4)_y$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) Red Phosphors." *Chem. Mater.* 2013, 25 (21), 4387–4395
- [3] Han, J., McBean, C., Wang, L., Jaye, C., Liu, H., Fischer, D. A., Wong, S. S. "Synthesis of Compositionally Defined Single-Crystalline Eu^{3+} -Activated Molybdate–Tungstate Solid-Solution Composite Nanowires and Observation of Charge Transfer in a Novel Class of 1D CaMoO_4 – CaWO_4 : Eu^{3+} -0D CdS/CdSe QD Nanoscale Heterostructures." *J. Phys. Chem. C* 2015, 119 (7), 3826–3842
- [4] Sharp, I. D., J. K. Cooper, F. M. Toma, and R. Buonsanti. "Bismuth Vanadate as a Platform for Accelerating Discovery and Development of Complex Transition-Metal Oxide Photoanodes." *ACS Energy Lett.* 2017, 2 (1), 139–150
- [5] Gracia, L., V. M. Longo, L.S. Cavalcante, A. Beltrán, W. Avansi, Má Li, V. R. M., J. A. Varela, E. Longo, and J. Andrés. "Presence of Excited Electronic State in CaWO_4 Crystals Provoked by a Tetrahedral Distortion: An Experimental and Theoretical Investigation." *Journal of Applied Physics* 110, 043501 (2011)
- [6] Brixner, L. H., J. R. Barkley, and W. Jeitschko. "Chapter 30 Rare Earth Molybdates (VI)." *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.3 North Holland: Elsevier*
- [7] Imanaka, N., Y. Kobayashi, S. Tamura, and G. Adachi. 2000. "Trivalent Ion Conducting Solid Electrolytes." *Solid State Ionics*, 136–137, (2000), 319–324
- [8] Yi, G., Sun, B., Yang, F., Chen, D., Zhou, Y., Cheng, J. "Synthesis and characterization of high-efficiency nanocrystal up-conversion phosphors: ytterbium and erbium co-doped lanthanum molybdate." *Chem. Mater.* 2002, 14, 7, 2910–2914
- [9] Tsukada, Y., Honma, T., & Komatsu, T. (2009). "Self-organized periodic domain structure for second harmonic generations in ferroelastic β' -(Sm, Gd) $_2$ (MoO $_4$) $_3$ crystal lines on glass surfaces". *Appl. Phys. Lett.* 94, 041915 (2009)
- [10] Brixner, L. H. and A. W. Sleight. 1973. "Crystal Growth and Precision Lattice Constants of some $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ -Type Rare Earth Tungstates." *Materials Research Bulletin* 8 (10), 1269–1273
- [11] González-Silgo, C., Torres, M.E., Sabalisch, N. P., Martín-Mateos, I.T., Zanardi, E., Mujica, A., Lahoz, F., López-Solano, J. and Guzmán-Afonso, C. (2018). "Polarons: Recent Progress and Perspectives, chapter 8 The Electrical and Structural Study of Compounds with a Modulated Scheelite-Type Structure at High Temperature. Amel Laref (Book Editor). Nova Science Publisher. ISBN: 978-1-53613-935-8
- [12] Roduner, E. "Size matters: why nanomaterials are different." *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 583–592

- [13] González-Silgo, C., Guzmán-Afonso, M.C., Torres, M.E., Sabalisk N., P., Ramos-Hernández, D., J. López-Solano, Cedeiras, E., Matesanz, E., Rodríguez-Carvajal, J., da Silva, I. "Solid state reaction of polymorphic $RE_2(MoO_4)_3$ family monitored by X-Ray thermodiffractometry." *Experiment number 25-01 954, BM25, ESRF, Grenoble, France*
- [14] Shechtman, D. (2011). *The Nobel Prize in Chemistry 2011*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2011/summary/>
- [15] Greene, J. C., & Burke, J. G. (1978). "The science of minerals in the age of Jefferson." *Transactions of the American Philosophical Society*, 68 (4), 1-113
- [16] Pina, C. M., & Lopez-Acevedo, V. (2016). "Eighteenth-century forms of quasicrystals." *Acta Cryst.* (2016). **A72**, 81-84
- [17] Kittel, C. (2012). *Introducción a la física del estado sólido*. Ed. Reverté
- [18] Nowacki, W., Matsumoto, T., & Edenharter, A. "Classification of crystalline substances by crystal systems, crystal classes, Bravais lattices and space groups." *Acta Cryst.*(1967), **22**, 935-940
- [19] Software Diamond. <https://www.crystalimpact.com/diamond/>
- [20] Inorganic Crystal Structure Database. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>
- [21] Christie, T., & Brathwaite, B. (1996). *Mineral Commodity Report 12—Tungsten*. Crown Minerals Operations Branch, Ministry of Economic Development, Government of New Zealand
- [22] Arakcheeva, A., & Chapuis, G. "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 Cryst.* (2008), **B64**, 12-25
- [23] Jeitschko, W. "Crystal structure of $La_2(MoO_4)_3$, a new ordered defect scheelite type." *Acta Cryst.* (1973) **B29**, 2074-2081
- [24] Templeton, D. H., & Zalkin, A. "Crystal structure of europium tungstate." *Acta Cryst.* (1963) **16**, 762-766
- [25] Morozov, V. A., Arakcheeva, A. V., Chapuis, G., Guiblin, N., Rossell, M. D., & Van Tendeloo, G. " $KNd(MoO_4)_3$: A new incommensurate modulated structure in the scheelite family." *Chem. Mater.* 2006, 18, 17, 4075-4082
- [26] Atuchin, V. V., Aleksandrovsky, A. S., Chimitova, O. D., Gavrilova, T. A., Krylov, A. S., Molokeev, M. S., ... & Bazarova, J. G. (2014). "Synthesis and spectroscopic properties of monoclinic α - $Eu_2(MoO_4)_3$." *J. Phys. Chem. C*, (2014) 118, 28, 15404-15411
- [27] Logvinovich, D., Arakcheeva, A., Pattison, P., Eliseeva, S., Tomes, P., Marozau, I., & Chapuis, G. "Crystal structure and optical and magnetic properties of $Pr_2(MoO_4)_3$." *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4, 1587-1594
- [28] Jeitschko, W. "A Comprehensive X-Ray Study of the Ferroelectric-ferroelastic and Paraelectric-paraelectric Phases of $Gd_2(MoO_4)_3$." *Acta Cryst.* (1972). **B28**, 60-76
- [29] Li, Z., Li, P., Guo, L., Zhang, Z., Gao, M., Zhang, Y., & Li, T. "Structure design and modulation of dual-wavelength sensitive upconversion luminescence in RE_2MoO_6 : Er^{3+}/Yb^{3+} materials." *J Mater Sci* **54**, 11913-11924 (2019)

- [30] Prabhakar Rao, P., Reddy, M. L. P., George, G., & George, G. "Synthesis and characterization of environmentally benign nontoxic pigments: $RE_2Mo_2O_9$ ($RE = La$ or Pr)." *Chem. Lett.* 34 (2005) 12, 1702-1703
- [31] Goutenoire, F., Isnard, O., Retoux, R., & Lacorre, P. "Crystal structure of $La_2Mo_2O_9$, a new fast oxide-ion conductor." *Chem. Mater.* 2000, 12, 9, 2575-2580
- [32] Marrero López, D. (2006). "Síntesis y caracterización de nuevos conductores iónicos basados en $La_2Mo_2O_9$." Universidad de La Laguna, Servicio de Publicaciones
- [33] ALBA: El poder de la luz de sincrotrón. <https://www.cells.es/en/outreach/dossier-educatiu-visita-alumnes-ESP>
- [34] European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). <https://www.esrf.eu/>
- [35] https://www.researchgate.net/figure/a-General-scheme-of-the-ESRF-synchrotron-b-elements-in-the-storage-ring_fig5_24252122
- [36] Duke, P. (2009). "Synchrotron radiation: production and properties (Vol. 3)". Ed. Oxford University Press
- [37] Mobilio, S., Boscherini, F., & Meneghini, C. (2016). "Synchrotron Radiation". Ed. Springer-Verlag Berlin An
- [38] Componentes del Sincrotrón. <https://es.wikipedia.org/wiki/Sincrotr%C3%B3n#Componentes>
- [39] BM25 - Spline - The Spanish CRG Beamline <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>
- [40] SpLine: Spanish BM25 CRG X-ray beamline at the European Synchrotron Radiation Facility. http://www.ehu.es/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_6_089.pdf
- [41] Ecuaciones de Laue. https://en.wikipedia.org/wiki/Laue_equations
- [42] Crystallography-Cristalografía. <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index.html>
- [43] Powder Diffraction. <https://www.diamond.ac.uk/industry/Industry-News/Latest-News/Synchrotron-Industry-News-Advent-Calendar-2016/Day-10-and-11---Powder-Diffraction.html>
- [44] Fraundorf, P., & Lin, S. "Spiral powder overlays". *Microscopy and microanalysis*, 10, 2004, 1356-1357
- [45] Langford, J. I., & Louer, D. "Powder diffraction". *Rep. Prog. Phys.* 59, 131 (1996)
- [46] Lunt, A. J., Baimpas, N., Salvati, E., Dolbnya, I. P., Sui, T., Ying, S., ... & Korsunsky, A. M. (2015). "A state-of-the-art review of micron-scale spatially resolved residual stress analysis by FIB-DIC ring-core milling and other techniques". *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, (2015); 50(7), 426-444
- [47] Software FullProf. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>

- [48] Egami, T., & Billinge, S. J. (2003). "Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials". Elsevier, 42-44
- [49] International Union of Crystallography. <https://www.iucr.org/welcome.html>
- [50] O'Malley, T. F., & Taylor, H. S. "Angular dependence of scattering products in electron-molecule resonant excitation and in dissociative attachment." *Phys. Rev.*, (1968), 176, 207
- [51] Método Le Bail. <https://www.cryst.ehu.es/cryst/tutorials/FullProf-Tutorial-Symmetry-Modes.pdf>
- [52] Kim, Y. I., & Izumi, F. "Structure Refinements with a new version of the Rietveld-Refinement program RIETAN". *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102 [4], 401-404 (1994)
- [53] Dinnebier, R. E., & Billinge, S. J. (2008). "Principles of powder diffraction". *Powder Diffraction: Theory and Practice*, 1-19
- [54] Patterson, A. L. "The Scherrer formula for X-ray particle size determination." *Phys. Rev.* (1939), 56, 978-982
- [55] Eva González Correa, Graduada en física por la Universidad de La Laguna (ULL), "Evidence of decomposition in $\text{Re}_2(\text{MoO}_4)_3$ multiferroics before PIA", Trabajo fin de Grado.
- [56] Janssen, T., Chapuis, G., & De Boissieu, M. (2018). "Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals: Structure and Properties." Ed. Oxford University Press
- [57] Janssen, T., & Janner, A. "Aperiodic crystals and superspace concepts." *Acta Cryst.* (2014), **B70**, 617-651
- [58] Modulated structures in *Acta Cryst B*. <https://pubcif.iucr.org/cifmoldb/mscif/>
- [59] Yamamoto, A., "Crystallography of Quasiperiodic Structures", *Acta Cryst.* **A52** (1996) 509-560
- [60] van Smaalen, S. "An elementary introduction to superspace crystallography." *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, (2004), 219 (11), 681-691