

Universidad
de La Laguna

Departamento de Física

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**APLICACIÓN DE CAMPOS ELÉCTRICOS
SOBRE EL CRECIMIENTO CRISTALINO DEL
LiKSO₄ Y DEL *LiNH₄SO₄*: INFLUENCIA SOBRE
SUS PROPIEDADES POLIMÓRFICAS.**

Alumno:

D. Daniel Ramos Hernández

Tutores:

Dr. D. Manuel E. Torres Betancort

Dra. Dña. Nanci S. Prado Sabalisk

La Laguna, Septiembre 2015

Facultad de Ciencias - Sección de Física

Índice general

1. Introducción	6
1.1. Justificación y objetivos	6
1.2. Estado del arte	7
1.2.1. Estructura de los materiales	8
1.2.2. Nucleación y crecimiento cristalino bajo campos eléctricos aplicados	12
2. Método experimental	16
2.1. Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino	17
2.2. Caracterización estructural	20
2.3. Análisis de datos	22
3. Resultados	24
3.1. Resultados y discusión	24
3.1.1. Sulfato de Litio - Potasio	25
3.1.2. Sulfato de Litio - Amonio	33
3.2. Conclusiones	36
3.3. Perspectivas de futuro del proyecto	37

Abstract

The crystal growth of the *Lithium - Potassium Sulfate* ($LiKSO_4$ or *LKS*) and the *Lithium - Ammonium Sulfate* ($LiNH_4SO_4$ or *LAS*) under a set of applied electric fields has been studied, in order to determine their influence over the crystal structure. In particular, the applied electric fields have been 2000 , 4000 and 8000 V/m , adding a growth without any electric field as a control sample. In each case, the crystal growth techniques used were the *slow evaporation method at room temperature* and the *slow evaporation method at a constant temperature of 40 °C*. Once the material has been obtained, high quality crystals have been selected according to their habit to be studied by means of *thermal analysis (TA)*, including *thermogravimetry (TG)*, *differential thermogravimetry (DTG)* and *differential thermal analysis (DTA)*, as well as *X-ray diffraction (XRD)*.

In general, the results have shown that applied electric fields with a value of 4000 V/m or higher ones affect the nucleation ratio, obtaining fewer crystals which are bigger than in the rest of cases. This phenomenon agrees with an increase on the *critical radius* of the clusters due to the application of these kind of fields.

On the one hand, the *LKS* samples grown at *room temperature* consist of a mixing between this compound and the K_2SO_4 used during the synthesis process, being this last one the majority part of the growth. Therefore, this growth method was rejected as useful to study the influence of an applied electric field, then changing to the *constant temperature method at 40 °C*. In this case, the crystals obtained *without electric field* or under 2000 V/m have the typical *hexagonal $P6_3$* structure. On the contrary, for the growths obtained with 4000 V/m or higher fields, the hexagonal crystals show a set of new *reflections*, not belonging to the structure previously described.

On the other hand, in all the cases studied for the *LAS* it has been found the α *polytype* as the major part of the samples, even without applied electric fields and at *constant temperature of 40 °C*. Obtaining this structure as pure in growths made over *room temperature* is not found on the literature so a repetition of this experiment is required, with the purpose of verify these results. Nevertheless, it must be emphasized that for this material the growths obtained under an electric field of 4000 V/m and higher, a set of new *reflections* has also be found in the X-ray diffraction pattern, as in the case of the *LKS*.

Resumen

Se ha estudiado el crecimiento cristalino del *Sulfato de Litio - Potasio* ($LiKSO_4$ o *LKS*) y del *Sulfato de Litio - Amonio* ($LiNH_4SO_4$ o *LAS*) bajo la acción de campos eléctricos aplicados, a fin de determinar la influencia del mismo sobre la estructura de estos compuestos. En concreto, los campos aplicados han sido de 2000, 4000 y 8000 V/m, añadiendo un crecimiento *sin campo eléctrico aplicado* como control. En todo caso, las técnicas de crecimiento empleadas fueron la *evaporación lenta a temperatura ambiente* y *evaporación lenta a temperatura constante de 40 °C*. Ya obtenido el material, se seleccionaron los cristales de mejor calidad según su hábito para estudio por medio de *análisis térmico* (AT), incluyendo *termogravimetría* (TG), *termogravimetría diferencial* (TGD) y *análisis térmico diferencial* (ATD), así como *difracción de rayos X* (DRX).

En general, los resultados han mostrado que campos eléctricos iguales o superiores a 4000 V/m afectan al fenómeno de la nucleación, obteniéndose menor número de cristales pero de mayor tamaño, fenómeno que se encuentra en acuerdo con un aumento del *radio crítico* de los núcleos al aplicar dichos campos eléctricos.

Por su parte, los crecimientos de *LKS* obtenidos a *temperatura ambiente* muestran una mezcla del mismo junto con K_2SO_4 empleado en la síntesis, siendo el componente mayoritario este último. Por tanto, este método de crecimiento se descarta como útil para estudiar los efectos del campo eléctrico aplicado, pasando a realizarse las síntesis a *temperatura constante de 40 °C*. Para los cristales así obtenidos *sin campo* o con 2000 V/m, se encontró que la estructura es la *hexagonal P6₃* propia de este compuesto. En cambio, para el material obtenido con un campo de 4000 V/m o superior, los cristales hexagonales muestran la aparición de nuevas *reflexiones* en los patrones de difracción, diferenciándose por tanto la estructura de la ya descrita.

Por otro lado, para el *LAS* se encontró en todos los crecimientos realizados la presencia del *politipo α* como mayoritaria, incluso en la síntesis llevada a cabo sin campo eléctrico y a 40 °C. La obtención de esta estructura en compuestos puros en el caso de síntesis realizadas a temperaturas superiores a la ambiental no se encuentra recogida en la literatura, por lo que se hace necesario la repetición de dicha cristalización para verificar la reproducibilidad de los resultados. No obstante, cabe destacar que en el caso de este compuesto también se produce una diferencia en los patrones de difracción del material obtenido con campos iguales o superiores a 4000 V/m debido a la aparición de nuevas reflexiones, así como ocurre en el caso del *LKS*.

Capítulo 1

Introducción

Abstract

Within the framework of this project the crystal growth of the *Lithium - Potassium Sulfate* and the *Lithium - Ammonium Sulfate* under a set of *applied electric fields* has been done, in order to determine the influence of these kind of fields over their growth and therefore, over the structure itself. These compounds belong to the *Double Salts of Lithium Family*, which have the peculiarity to go through a set of *phase transitions* according to the temperature. Such transitions produce a change in the inner structure of these materials and each one shows different properties, as for instance *ferroelectricity, ferroelasticity, piezoelectricity, ionic conductivity, etc...*

So, with the purpose of determining the influence of the electric fields over the crystal growth, the first step must be a full knowledge of these materials themselves, as well as the *state of the art* about the technique. Therefore, a complete search into the bibliography about the issue has been done and its results are exposed along this chapter. On the one hand, information about the different structures and their properties has been searched in order to compare this one with the results obtained for the crystals synthesized during this project. On the other hand, theoretical and experimental reports and papers about the crystal growth under applied electric fields have been studied, with the purpose of understanding the changes which these kind of fields could produce.

1.1. Justificación y objetivos

El estudio de las condiciones de cristalización sobre la morfología y estructura cristalina resulta de gran interés científico, ya que permite comprender los mecanismos que regulan el crecimiento cristalino. Investigaciones previas indican que tanto el *hábito cristalino*; es decir, la morfología del cristal, así como en muchos casos la estructura, están condicionados por la técnica de obtención empleada, el grado de sobresaturación de la solución madre, la

temperatura, la velocidad del crecimiento, etc...

No obstante, existen pocos trabajos acerca del crecimiento cristalino llevados a cabo bajo la acción de un campo eléctrico estático aplicado y en particular, no hay antecedentes de estudios que traten sobre dicha técnica empleada para la obtención de las *sales dobles de Sulfato de Litio*, cuya fórmula general es $LiMSO_4$ (con $M = K, NH_4, Cs$, etc...). Esta familia de compuestos resulta de gran interés no sólo desde el punto de vista académico, sino también tecnológico al ser materiales aplicables a diversas tecnologías, entre ellas las baterías de Litio, termopares, sensores piezoeléctricos, etc.

Dichos compuestos, poseen la particularidad de presentar una alta movilidad en cuanto a la rotación del *anión sulfato* y desplazamiento de los *cationes*, lo que favorece la aparición de polimorfismos y de un elevado número de transiciones de fase. Dichas transiciones originan una serie de cambios estructurales que otorgan a estos materiales propiedades físicas asociadas a cada una de esas estructuras tales como *ferroelectricidad*, *ferroelasticidad*, *piezoelectricidad* y en especial, *conductividad iónica*.

Por todo ello, el objetivo del presente trabajo es el análisis del crecimiento y la caracterización de la estructura del *LKS* y del *LAS* obtenidos por medio de la técnica de evaporación lenta modificada mediante la aplicación de un campo eléctrico durante el crecimiento cristalino. Para abordar dicho estudio, se realiza una revisión bibliográfica sobre la estructura y transiciones de fase que muestran los mismos, así como de estudios previos que versen sobre el crecimiento cristalino bajo campos eléctricos aplicados, tanto teóricos como experimentales. Posteriormente, se evalúa la técnica de crecimiento por *evaporación lenta a temperatura ambiente* y por *evaporación lenta a temperatura constante* modificadas con la introducción de diferentes campos eléctrico externos. Finalmente, obtenidos los cristales se emplearan técnicas para la caracterización de materiales tales como *AT* y *DRX*; tanto de polvo como de monocristal, a fin de evaluar la influencia del campo eléctrico sobre la cinética del crecimiento, la estructura y las propiedades de estos materiales.

1.2. Estado del arte

A lo largo de esta sección se describe la revisión bibliográfica llevada a cabo como primer paso para la realización del presente proyecto. Dicha búsqueda en la literatura incluye el

análisis de la estructura de los compuestos objeto de estudio, así como de la sucesión de transiciones de fase que experimentan los mismos en función de la temperatura. De igual manera, se realiza una búsqueda y revisión bibliográfica en relación al crecimiento cristalino bajo la acción de campos eléctricos, no restringiéndose únicamente dicha búsqueda a los materiales de estudio en este proyecto sino a la técnica en general.

1.2.1. Estructura de los materiales

Sulfato de Litio - Potasio

Para la descripción de la estructura del *Sulfato de Litio - Potasio*, así como la sucesión de transiciones de fase que experimenta este compuesto en función de la temperatura, se ha seguido como fuente bibliográfica la tesis de Mata Ramírez [1] ya que el mismo realiza no sólo una exhaustiva revisión bibliográfica acerca del compuesto, sino también un extenso estudio experimental por medio de análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría (TG) y difracción de rayos X (DRX).

Fase	<i>IX*</i>	<i>VIII*</i>	<i>VII*</i>	I	II	III	IV	V	VI
↓ <i>T</i> (K)	≤ 20/30	20/30 - 80	80 - 123	123 - 186	186 - 200	200 - 226	226 - 708	708 - 943	943 - ≈1000
↑ <i>T</i> (K)	≤ 20/30	20/30 - 80	80 - 150	150 - 190	190 - 251	251 - 268	268 - 708	708 - 943	943 - ≈1000
Grupo Espacial	<i>Cmc2₁</i> (36)	-	<i>P2₁</i> (4)	<i>Cmc2₁</i> (36)	<i>P31c</i> (159)	<i>P6₃mc</i> (186)	<i>P6₃</i> (173)	<i>P2₁nc</i> (33)	<i>P6₃/mmc</i> (194)
	<i>Cc</i> (9)		<i>Cc</i> (9)						INC

Tabla 1.1: Resumen de las transiciones de fase del $LiKSO_4$ según Mata Ramírez [1]. Se muestran las temperaturas obtenidas tanto durante el enfriamiento de la muestra (↓) como durante el calentamiento (↑), ya que presentan un alto grado de histéresis entre ellas. Se ha añadido el nombre de cada grupo espacial según la *notación de Hermann-Mauguin*, así como el número entre paréntesis de cada uno de ellos en las *Tablas Internacionales de Cristalografía; Volumen A* [2].

En la **Tabla 1.1**, puede consultarse un resumen elaborado para el presente proyecto de los resultados experimentales y bibliográficos obtenidos por dicho autor. Los datos para las fases de la *I* a la *VI* han sido reportados experimentalmente mientras que, para las fases

VII, VIII y IX están basados en estudios bibliográficos. Nótese que el autor no aporta información sobre el grupo espacial para la fase VIII, ni experimental ni bibliográficamente.

En primer lugar, a **temperatura ambiente** el *Sulfato de Litio - Potasio* cristaliza en una estructura perteneciente al sistema cristalino **hexagonal**^I de grupo espacial $P6_3$. Dicha fase, presenta estabilidad térmica en un rango que va desde los **242 K** hasta los **708 K**. Según la *notación de Hermann-Mauguin*, para este grupo espacial la celda primitiva (P) es la unidad mínima que se repite a través del espacio y se caracteriza, además, por presentar simetría de rotación de **orden 6**^{II} en torno al **eje c**. Tiene, así mismo, una simetría de traslación de la mitad^{III} de la longitud de dicho eje de rotación y a lo largo del mismo. Esta estructura, conocida como **estructura tipo tridimita hexagonal**, está compuesta por tres tetraedros de SO_4^{2-} y tres de LiO_4 alternos, con los ápices de cada tipo en direcciones opuestas, formando un anillo de seis miembros perpendicular al *eje c*. Finalmente, los átomos de K^+ ocupan los espacios formados por dichos anillos y sobre el *eje hexagonal c*. Esta fase, posee las propiedades **ferroeléctrica** y **piroeléctrica**.

A continuación, al alcanzar **708 K** este compuesto experimenta una transición de fase a una estructura **ortorrómbica**^{IV} con un grupo espacial $P2_1nc$, cuyo rango de estabilidad se encuentra entre **708 K** y **943 K**. Siguiendo la notación ya comentada, tenemos que en este caso la celda primitiva (P) presenta simetría de rotación de orden 2, seguida de una traslación de $1/2$, así como un deslizamiento sobre una de las diagonales de las caras de la mitad de su longitud (n) y otro a lo largo del *eje c*. Esta transición, se produce debido a una rotación de los tetraedros SO_4^{2-} y un desplazamiento de los cationes Li^+ y K^+ , generando así una disposición de los átomos distorsionada. Esta fase, al igual que la anterior, sigue siendo **ferroeléctrica** y **piroeléctrica**.

Finalmente, a **943 K** se produce una nueva transición de fase recuperándose el sistema

^IConstantes de red $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$

^{II}El orden de una rotación determina los grados que debe girarse en torno al eje de simetría. Una rotación de orden n supone un giro de $\frac{360^\circ}{n}$ grados.

^{III}En la notación de *Hermann-Mauguin* cuando junto al orden de la rotación se coloca un subíndice, el mismo indica una traslación sobre el eje de rotación. Por ejemplo, 6_3 indica una rotación de orden 6 seguida de una traslación de $\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$ la longitud del vector de red sobre el que se rota. Otras traslaciones posibles son la 2_1 , 3_2 , etc.

^{IV}Constantes de red $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

cristalino **hexagonal** que se mantiene hasta alcanzar la temperatura de **fusión**. En este caso, el grupo espacial al que pertenece la estructura generada es el $P6_3/mmc$ que presenta el mismo orden de rotación y de traslación que la formada a temperatura ambiente, pero se diferencia de la misma por poseer un desorden en la orientación de los aniones SO_4^{2-} , así como en la posición de los cationes Li^+ que presentan, además, una alta movilidad. Como indica la notación de *Hermann-Mauguin*, esta fase presenta dos planos de reflexión (m) y un deslizamiento sobre el *eje c* de la mitad de su longitud como operaciones de simetría. En este caso, la transición genera un compuesto **paraeléctrico** y **ferroelástico**.

Por otro lado, al descender la temperatura desde la ambiental este compuesto experimenta una transición de fase a **226 K**^V, conservándose la estructura **hexagonal** y el carácter **ferroeléctrico** pero pasando a un grupo espacial $P6_3mc$. Este grupo, se distingue del $P6_3$ por la presencia de una simetría de reflexión (m) y de deslizamiento sobre el *eje c*. Así mismo, otra gran diferencia con la fase obtenida a *temperatura ambiente* es que esta estructura presenta un mayor desorden en la orientación de los tetraedros SO_4^{2-} y LiO_4 en unos 45° .

A continuación, cuando se alcanzan los **200 K** se produce una transición de fase variando el sistema cristalino, en este caso al sistema **trigonal**^{VI}. En estas temperaturas, la celda es muy parecida a la $P6_3$ conservándose la **ferroelectricidad** y recuperándose el orden en la estructura. No obstante, la mayor diferencia con la fase de temperatura ambiente se encuentra en la rotación de los tetraedros SO_4^{2-} .

A **186 K** el compuesto adopta una estructura **ortorrómbica** de grupo espacial $Cmc2_1$. Este compuesto, tiene una celda con átomos centrados en las bases (C) y se caracteriza por una disposición de los tetraedros SO_4^{2-} y LiO_4 en capas. Éstas, se unen a través de los vértices de los tetraedros y acogen en las cavidades así formadas los átomos de K^+ . Así mismo, el material comienza a mostrar de nuevo cierto grado de desorden y adquiere carácter **ferroelástico**.

Finalmente, por debajo de **123 K** el autor no obtiene datos experimentales. No obstante, en su búsqueda bibliográfica encuentra que para la fase entre dicha temperatura y **80 K**

^VNótese que los valores varían si la temperatura es ascendente. En este texto, las temperaturas estarán descritas acorde a un orden descendente pudiendo consultarse la diferencia en la **Tabla 1.1**.

^{VI}En este caso particular, el compuesto toma la variante del sistema *trigonal* análoga al *hexagonal* por lo que las constantes de red son equivalentes.

existe discrepancia entre diferentes referencias; mientras que algunos caracterizan a esta fase como $P2_1$, otros obtienen una estructura Cc (ambas **monoclínicas**^{vii}) e incluso, hay autores que reportan una fase **incommensurable** (INC). Al seguir descendiendo la temperatura, en el rango entre **80 K** y **20 / 30 K**, no se aporta información ya que se encuentra controversia en la literatura en cuanto a las posibles fases del *Sulfato de Litio - Potasio*.

Sulfato de Litio - Amonio

Es bien sabido que a **temperatura ambiente** el *Sulfato de Litio - Amonio* cristaliza en dos estructuras diferentes conocidas como $\beta - LAS$ y $\alpha - LAS$. Si bien, ambas tienen la misma probabilidad de aparición en dichos crecimientos el politipo β resulta predominante y se encuentra más ampliamente estudiado en la literatura debido a su alta estabilidad térmica y propiedades *ferroeléctricas*.

Fase	IV	III	II	I
T (K)	≤ 27	27 - 284	284 - 460	≥ 460
Grupo Espacial	Cc (9)	$P2_1/c11$ (14)	$P2_1cn$ (33)	$Pm\bar{c}n$ (62)

Tabla 1.2: Resumen de las transiciones de fase del $\beta - LiNH_4SO_4$ según Mel'nikova et al. [3]. La temperatura se refiere a procesos de enfriamiento desde la *fase I*. El nombre de cada grupo espacial sigue la *notación de Hermann-Mauguin* y el número entre paréntesis se refiere al número de identificación en las *Tablas Internacionales de Cristalografía; Volumen A* [2].

Esta última, posee una serie de **transiciones de fase reversibles** que aparecen descritas en la **Tabla 1.2**. En primer lugar, a **temperatura ambiente** y entre **284 K** y **460 K**, el $\beta - LAS$ forma una fase **ferroeléctrica**, de estructura **monoclínica** y perteneciente al grupo espacial $P2_1cn$. Esta estructura, se engloba dentro de lo que se conoce como **estructuras de tipo tridimita pseudo hexagonal**. En este caso en particular, los tetraedros de SO_4^{2-} y de LiO_4 se disponen de igual manera que en el caso del LKS , formando anillos perpendiculares al *eje c* de seis miembros, en una disposición **pseudo hexagonal** y con los cationes NH_4^+ ocupando las cavidades así formadas.

^{vii}Constantes de red $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$.

A continuación, alcanzados los **460 K** el compuesto experimenta una transición de fase a una estructura **ortorrómbica** perteneciente al grupo espacial $Pmcn$ y de propiedades **paraeléctricas**. Por otro lado, cuando se desciende la temperatura por debajo de **284 K** el cristal mantiene su estructura **monoclínica** cambiando, no obstante, a un grupo espacial $P2_1/c11$ y finalmente, a **27 K** a una estructura de grupo espacial Cc . Si bien estas últimas siguen perteneciendo al mismo sistema cristalino que el $\beta - LAS$ a temperatura ambiente, pasan de ser estructuras **ferroeléctricas** a **ferroelásticas**.

Por su parte, el $\alpha - LAS$ posee a **temperatura ambiente** una estructura **ortorrómbica** de grupo espacial $Pbc2_1(29)[4]$ y propiedades **ferroelásticas**. Ésta, así como el politipo β , se compone de tetraedros de SO_4^{2-} y de LiO_4 . No obstante, dichos tetraedros se encuentran unidos no sólo mediante los vértices sino también por las aristas, formando una **estructura laminar**. Estas láminas, se unen a a través de los cationes NH_4^+ por medio de *enlaces de hidrógeno*. Este politipo del LAS es inestable frente a los aumentos de temperatura, experimentando una **transición de fase irreversible** a la modificación $\beta - LAS$ sobre **350 K**, aproximadamente. Así mismo, sobre **250 K** posee una transición de fase **reversible**.

1.2.2. Nucleación y crecimiento cristalino bajo campos eléctricos aplicados

Estudios teóricos

Para este trabajo se ha tomado como referencia de estudio teórico sobre la nucleación^{VIII} bajo un campo eléctrico aplicado la tesis de Saban [5]. En particular, en el *Capítulo 4* el autor realiza un amplio estudio acerca de la influencia de un campo eléctrico sobre dicho proceso, basándose en conceptos termodinámicos mediante el cálculo de la **energía libre de Gibbs** en presencia de este tipo de campos. Finalmente, la minimización de la expresión para esta energía permite determinar la influencia del campo eléctrico aplicado sobre la nucleación.

^{VIII}La nucleación es el paso previo al crecimiento cristalino. Durante dicho proceso se forma el núcleo o germen; un agregado aproximadamente esférico de átomos o moléculas que aún no posee la simetría propia de un cristal. Este proceso, no resulta energéticamente favorable y se produce gracias a fluctuaciones o inestabilidades en el sistema. Cuando el núcleo alcanza un cierto radio, conocido como *radio crítico*, comienza el crecimiento cristalino propiamente dicho al pasar a ser el proceso energéticamente favorable.

En general, la variación de la energía libre de Gibbs que se produce en la formación de un núcleo a presión y temperatura constante tiene dos contribuciones:

$$\Delta G = \Delta G_{(S)} + \Delta G_{(V)} = 4\pi r^2 \sigma - g k_B T \ln \beta \quad (1.1)$$

Donde el primer término es la variación de la energía libre de Gibbs al crearse la superficie del núcleo y el segundo término es la variación debida al volumen del mismo. El primero de ellos, es siempre positivo y depende del radio del núcleo (r) y de la tensión superficial (σ). En cambio, el término de volumen es siempre negativo y depende del número de moléculas en el núcleo (g), de la temperatura del proceso (T), de la *supersaturación*^{ix} (β) y de la constante de Stefan-Boltzmann. Por tanto, una mayor superficie del núcleo tiende a aumentar la variación de la energía libre de Gibbs a la vez que un aumento en el volumen tenderá a disminuirla.

Ahora, teniendo en cuenta la presencia de un campo eléctrico, E , la variación de energía interna viene dada por:

$$\Delta G = \Delta G_{(S)} + \Delta G_{(V)} + \Delta G_{(E)} = 4\pi r^2 \sigma - g k_B T \ln \beta + \Delta G_{(E)} \quad (1.2)$$

Donde se ha introducido un término que atiende a la modificación de la energía libre de Gibbs debido al campo eléctrico aplicado. Para obtener la expresión analítica asociada a dicha variación, se toma como modelo una gota esférica de la *fase iónica supersaturada*. Dicha gota, está separada de las láminas plano - paralelas cargadas que generan el campo eléctrico y rodeada de aire. Ahora, se establece un sistema de referencia en coordenadas esféricas centrado en la gota y con el *eje OZ* paralelo a las líneas de campo eléctrico.

A continuación, se obtiene el campo eléctrico en el interior de la gota para el estado inicial en el que sólo se tiene fase líquida y para el estado siguiente en el que se ha comenzado a formar el núcleo; suponiendo el centro del mismo igualmente centrado en el origen del sistema de referencia y calculando el campo eléctrico en cada una de las fases.

Luego, se calcula la energía electrostática para cada fase suponiendo el medio lineal, homogéneo e isótropo como:

$$G(E) = \frac{1}{2} \int \vec{D} \cdot \vec{E} dV = \frac{1}{2} \int \epsilon E^2 dV \quad (1.3)$$

^{ix} $\beta = \frac{C_0}{C_{eq}}$; es decir, el ratio entre la concentración inicial y en equilibrio.

Y finalmente, considerando que la energía electrostática total es la suma de las contribuciones de ambas fases y tras realizar una serie de aproximaciones, se obtiene:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - g k_B T \ln \beta - \frac{9g\omega\epsilon_0 K_a (K_a - K_c) E^2}{2(K_c + 2K_a)(2 + K_a)^2} \quad (1.4)$$

Con ω el volumen de cada molécula o átomo que forma parte del núcleo, K_a la constante dieléctrica de la fase acuosa y K_c la constante dieléctrica del núcleo. Minimizando esta expresión respecto del radio, se obtiene el **radio crítico** (r^*) y la **energía libre de Gibbs crítica** (ΔG^*) necesaria para la formación del núcleo.

En la **Figura 1.1**, puede verse como la variación en energía libre de Gibbs se ve alterada al aplicar un campo eléctrico. Dicha variación depende de la relación entre las **constantes dieléctricas** de la fase acuosa (K_a) y del núcleo (K_c). Si K_a es mayor que K_c , la acción del campo eléctrico será reducir el *radio crítico* (r^*) así como la *energía libre de Gibbs crítica* (ΔG^*), favoreciendo por tanto el fenómeno de la *nucleación* y el paso a la fase de crecimiento cristalino. Por el contrario, si la relación entre las constantes dieléctricas es inversa a la ya descrita el efecto del campo aplicado es antagónico al anterior.

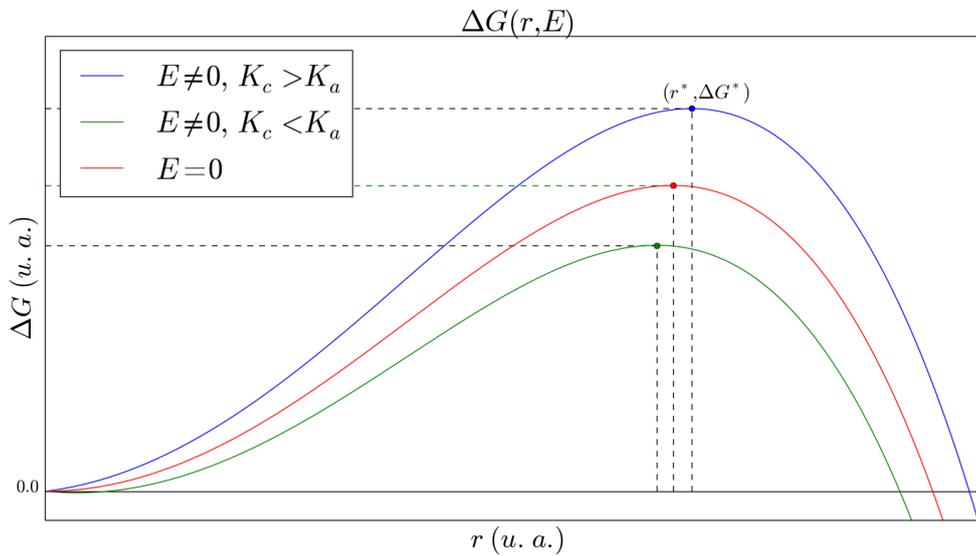


Figura 1.1: Energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo y el campo eléctrico aplicado. Puede verse como la aplicación de campos eléctricos altera el valor del *radio crítico* y de la *energía libre de Gibbs crítica* en función de la relación entre *constantes dieléctricas*.

Estudios experimentales

El uso de campos eléctricos aplicados durante el crecimiento cristalino no es una técnica novedosa en sí misma. Son varios los ejemplos que se pueden encontrar en la literatura que emplean este método como medio para mejorar la nucleación y el crecimiento. Un ejemplo aplicado a compuestos inorgánicos se encuentra en el artículo de Susumi Horita et al. [6], en el que describen la aplicación de campos eléctricos entre **0** y **50000 V/m**, logrando mejorar el crecimiento de **láminas de Silicio** depositadas sobre **sustrato de cuarzo**.

Por otro lado, el uso de campos eléctricos aplicados durante el crecimiento cristalino es una técnica ampliamente utilizada en la **crystalización de proteínas**, ya que obtener cristales de calidad de dichas moléculas resulta de elevada dificultad. Así, por ejemplo, se encuentra el artículo de Hammadi y Veessler [7] en el que realizan una revisión teórica y un estudio experimental de las diferentes técnicas de nucleación y cristalización de proteínas que emplean campos eléctricos. Por medio de este estudio, encuentran que el **tiempo de nucleación** así como el **número de cristales** obtenidos se reduce. No obstante, dichos cristales presentan mayor tamaño y calidad, haciéndolos más útiles para la aplicación de las técnicas empleadas en la **biocristalografía**.

Por el contrario, en la literatura se encuentra un **vacío** en cuanto al empleo de campos eléctricos aplicados a la nucleación y crecimiento cristalino de la familia de compuestos de **sales dobles de Litio**. Es por ello que el presente trabajo, aunque no utiliza una técnica novedosa en sí misma, resulta de carácter innovador al centrarse en el estudio del *Sulfato de Litio - Potasio* y del *Sulfato de Litio - Amonio* obtenidos por cristalización bajo un campo eléctrico aplicado.

Capítulo 2

Método experimental

Abstract

The $LiKSO_4$ and the $LiNH_4SO_4$ have been synthesized from aqueous solutions of their components as it is described along this chapter, once the *solubility curves* has been determined. Then, the *slow evaporation method* has been used for the crystallization, applying different electric fields and at two different temperatures: on the one hand at *room temperature* and, on the other hand, at *constant temperature of 40 °C*. Once the crystals are grown, the high quality ones were selected in order to determine their structure using for the purpose a set of characterization techniques, including *TG / DTG*, *DTA* and *XRD*. Finally, the data collected from those different techniques were studied in order to determine the effects of the applied electric fields, solving the crystal structure by means of *Rietveld analysis*.

A lo largo de esta sección se describe el método experimental seguido durante todo el proyecto, tanto para el *Sulfato de Litio - Potasio* como para el *Sulfato de Litio - Amonio*. En líneas generales, el estudio de un material se inicia con la optimización del proceso de síntesis. Ésta, debe orientarse a la obtención de monocristales de alta calidad que permitan el análisis posterior del compuesto mediante el uso de las diversas técnicas propias de la cristalografía. Cristales maclados¹, muy irregulares o de tamaños demasiado pequeños pueden no ser óptimos ni útiles para su posterior estudio, debido a las limitaciones técnicas propias del instrumental. Posteriormente, y una vez se han obtenido y seleccionado material de alta calidad, se pasa al análisis de la estructura cristalina, el estudio de las propiedades del compuesto y por último, sus posibles aplicaciones.

¹Asociación de dos o más cristales gemelos, orientados simétricamente respecto a un eje o un plano.

2.1. Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino

En primer lugar, para obtener cristales de alta calidad a partir del proceso de *evaporación lenta* el punto de partida consiste en la obtención de las curvas de solubilidad de los compuestos a utilizar para el crecimiento cristalino. Dicha curva, permitirá planear el proceso de síntesis de tal forma que la disolución madre a partir de la cual se obtienen los cristales se encuentra en la **zona metaestable**, es decir, aquella para la cual la disolución se encuentra *saturada* o *ligeramente sobresaturada* a una determinada temperatura. El conocimiento de la concentración de saturación es un requisito indispensable, ya que las disoluciones *subsaturadas* no producirán cristales hasta que se haya evaporado una gran cantidad de disolvente, alargando la duración del proceso de crecimiento y aquellas *sobresaturadas* producirán una rápida precipitación de los compuestos, dando lugar a *cristales con defectos o maclados* debido a la rápida velocidad de crecimiento.

En particular, para la síntesis del **Sulfato de Litio - Potasio** los reactivos de partida son *Sulfato de Potasio* (K_2SO_4) y *Sulfato de Litio Monohidratado* ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$); mientras que para el **Sulfato de Litio - Amonio** se utiliza *Sulfato de Amonio* ($(NH_4)_2SO_4$), así como *Sulfato de Litio Monohidratado*; al 99 % de pureza en todos los casos. Para obtener las curvas de solubilidad, se añaden cantidades medidas de cada compuesto a un volumen de *agua bidestilada* conocido, a temperatura constante. Durante todo el proceso, la solución debe mantenerse en agitación para propiciar la disolución de las sales y una vez se observe que la cantidad añadida de compuesto no se disuelve, se habrá alcanzado el punto de saturación. Este proceso, debe repetirse para diferentes temperaturas, en particular para aquellas en las que se vaya a realizar la síntesis, aumentando la misma y añadiendo mayor cantidad de *soluto*. Cabe destacar que, en general, la mayoría de compuestos aumentan su solubilidad con la temperatura por lo que el proceso consistirá en aumentar la temperatura para determinar las diferentes concentraciones de saturación. No obstante, en el caso específico del $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ la solubilidad disminuye con el aumento de temperatura por lo que, en el caso de esta sal en particular, el método consistirá en comenzar el proceso de disolución con la solución a una temperatura elevada para posteriormente disminuirla de forma controlada a la vez que se añada mayor cantidad de *soluto*.

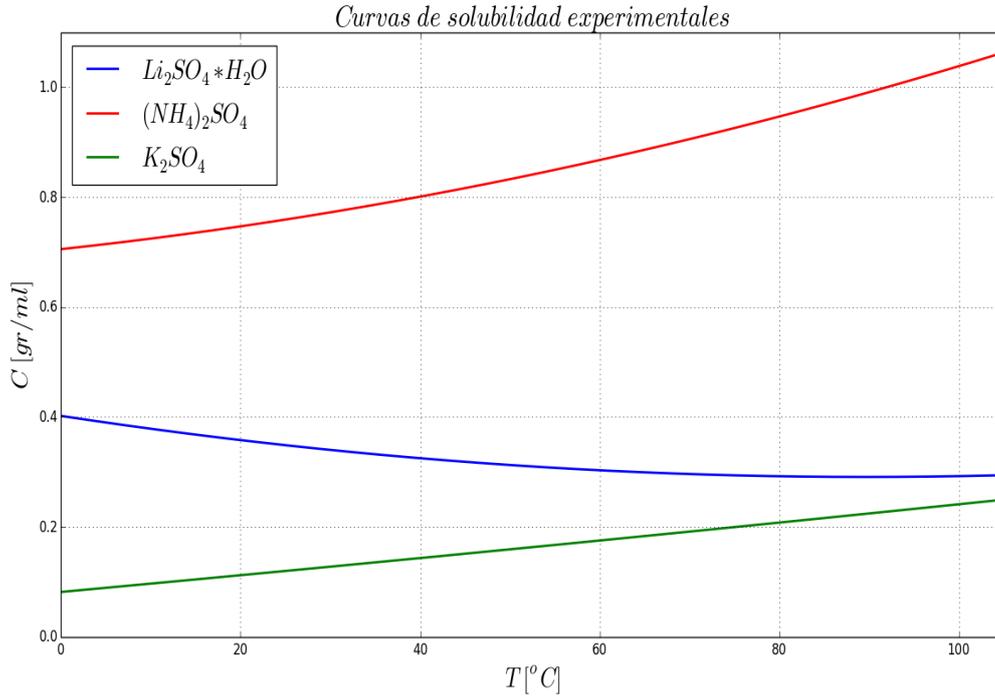


Figura 2.1: Curvas de solubilidad. Nótese que para el $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ la solubilidad desciende con el aumento de temperatura.

En la **Figura 2.1** se representan las curvas de solubilidad para los reactivos utilizados. Éstas, han sido obtenidas mediante ajuste por *mínimos cuadrados* y sus expresiones analíticas son las siguientes:

$$[K_2SO_4] = 3.009 \cdot 10^{-6}T^2 + 1.990 \cdot 10^{-3}T + 0.073 \quad (2.1)$$

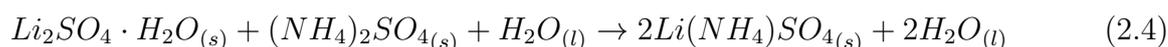
$$[Li_2SO_4 \cdot H_2O] = 1.383 \cdot 10^{-5}T^2 - 2.479 \cdot 10^{-3}T + 0.402 \quad (2.2)$$

$$[(NH_4)_2SO_4] = 1.569 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.761 \cdot 10^{-3}T + 0.705 \quad (2.3)$$

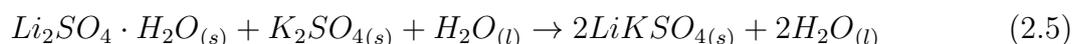
Donde las concentraciones vendrán dadas en **gr/ml** y la temperatura debe introducirse en **°C**.

A continuación, para llevar a cabo la síntesis de las soluciones madres se realizan disoluciones en *agua bidestilada* de cada uno de los reactivos por separado. En el caso del *Sulfato de Litio* y del *Sulfato de Amonio*, las solubilidades son lo suficientemente elevadas como para obtener las disoluciones a *temperatura ambiente*. Éstas, se mantendrán en agitación durante

una hora para posteriormente mezclarlas y tenerlas nuevamente en agitación durante otra hora, antes de colocarlas en los *crystalizadores*. En el caso del **Sulfato de Litio - Amonio**, la solución se prepara a una concentración **1 M** con una proporción **1:1** entre los reactivos, tal y como indica la reacción de síntesis:



En cambio, en el caso del *Sulfato de Potasio* su solubilidad es baja por lo que la disolución de este reactivo se realiza a **40°C**, para a continuación mezclarla con la disolución de *Sulfato de Litio monohidratado*. Así como en el caso anterior, las disoluciones se mantienen en agitación durante una hora, tanto por separado como al mezclarlas. Para la síntesis del **Sulfato de Litio - Potasio**, la solución se prepara a **1.5 M^{II}** con una proporción **1:1** de acuerdo a la reacción:



Cabe destacar que para los crecimientos realizados bajo la aplicación de distintos campos eléctricos se parte de la misma disolución. Ésto, se realiza así para asegurar que todas las soluciones tienen el mismo **pH** ya que de ser ligeramente diferente en cada caso se producirían variaciones significativas en la cinética del crecimiento, haciendo **no comparables** los datos de los materiales obtenidos con diferentes campos aplicados.

Una vez obtenidas las disoluciones, éstas se ponen en los **crystalizadores** diseñados para la aplicación del campo eléctrico. Estas placas, se elaboran a partir de **placas de Petri de 1.5 cm** de alto y **6 cm** de diámetro a las que se les aplica, tanto sobre la base como sobre la tapa, cintas de **cobre adhesivo**. De esta forma, el *crystalizador* en su conjunto funcionará como un condensador, aplicándose el campo eléctrico a la disolución en el interior. Para permitir la evaporación del agua, se practica una serie de orificios en la tapa de la placa.

Finalmente, dichos *crystalizadores* se conectan a fuentes de voltaje de **30, 60 y 120 V**, lo que producirá unos campos eléctricos en el interior de **2000, 4000 y 8000 V/m**, respecti-

^{II}Inicialmente se planifica un crecimiento a partir de una disolución 2M. No obstante, dada la baja solubilidad del K_2SO_4 los cálculos de cantidad de soluto necesario no resultan aplicables ya que habría que añadir más agua bidestilada, reduciéndose por tanto la concentración molar.

vamente. Así mismo, se realiza un crecimiento sin campo eléctrico aplicado que servirá como muestra control para comparar con los resultados presentes en la literatura, verificando así si el crecimiento ha sido realizado correctamente y evaluar los posibles cambios inducidos por el campo eléctrico. En la **Figura 2.2** puede verse el montaje anteriormente descrito.

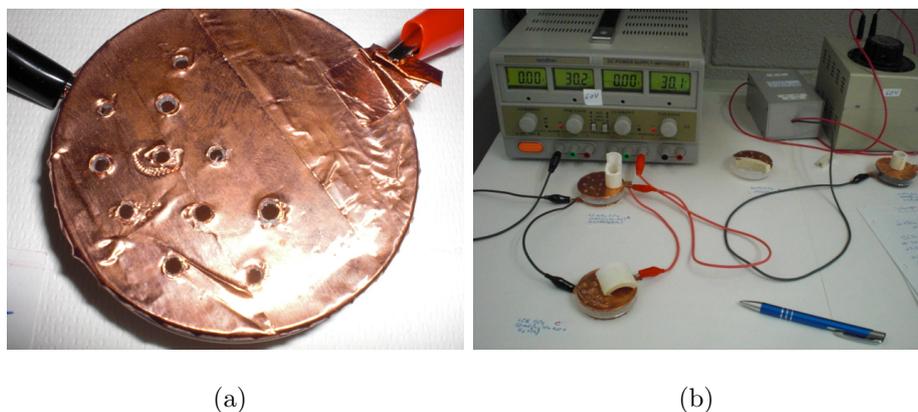


Figura 2.2: Detalle del sistema empleado para el crecimiento cristalino bajo campos eléctricos. (a) Detalle del cristalizador. (b) Esquema general del montaje realizado para obtener los crecimientos.

2.2. Caracterización estructural

Una parte importante del presente trabajo se enfoca hacia la resolución de la estructura a **temperatura ambiente** de los materiales objeto de estudio. Determinar el sistema cristalino, así como el grupo espacial en el que crecen los compuestos para cada una de las técnicas de crecimiento empleadas es la herramienta básica para analizar la influencia del campo eléctrico sobre el crecimiento cristalino. Para llevar a cabo dicha caracterización, se ha recurrido a algunas de las técnicas más habituales de la cristalografía, empleando para ello las instalaciones del **Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI)** de la **Universidad de La Laguna (ULL)**, en particular en el *Servicio de Difracción de Rayos X (SIDIX)* y de *Análisis Térmico (SAT)*.

Por un lado, una de las técnicas empleadas es la **termogravimetría (TG)**. Este método, junto con la **termogravimetría diferencial (DTG)**, permite determinar la estabilidad del compuesto en un determinado rango de temperatura. Para ello, se compara el peso

de la muestra con el de un material de referencia inerte en el rango térmico que desea estudiarse. De esta forma, si la muestra en cuestión experimenta algún cambio reactivo liberando compuestos se observará un descenso de masa. La curva diferencial, por su parte, permite observar mejor esas pérdidas de masa como picos sobre la línea del continuo.

Así mismo, una técnica complementaria a la anterior dentro de la categoría de los *análisis térmicos* es el **análisis térmico diferencial (ATD)**. Este método, se basa en comparar la temperatura que posee la muestra objeto de estudio con un material de referencia inerte en el rango de temperatura estudiado. De esa forma, si la muestra experimenta una transición de fase se verá alterada su respuesta frente a la temperatura, lo que generará la aparición de un pico que sobresale de la línea del continuo de la gráfica que representa la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia frente a la variación de temperatura aplicada. Estos picos, podrán aparecer orientados hacia arriba o hacia abajo según la transición de fase asociada sea *exotérmica* o *endotérmica*.

Para llevar a cabo estos análisis, el equipo empleado es una *balanza termogramimétrica Perkin Elmer Pyris Diamond TGA/DTA* que realiza ambas técnicas de forma integrada. Como parte de este proyecto se realizó el *análisis térmico* a las muestras de *Sulfato de Litio - Potasio* obtenidas por crecimiento a *temperatura constante*. El rango de temperatura estudiado abarca desde **temperatura ambiente** hasta aproximadamente **955 K**, evitando alcanzar la temperatura de fusión en todo caso. La velocidad de variación térmica utilizada es de **10 K/min** y se realizan **dos ciclos completos de calentamiento y enfriamiento**, partiendo desde la temperatura ambiente hasta los *950 K* y de nuevo hasta temperatura ambiente en cada ciclo. La finalidad de obtener datos aumentando y disminuyendo la temperatura es comprobar si las transiciones de fase obtenidas son **reversibles**, así como verificar si presentan **histéresis**. Finalmente, la repetición del ciclo permite determinar que contribución a las variaciones de temperatura se debe a pérdidas de masas y cual es debido a cambios únicamente estructurales.

Por otro lado, se emplea también la técnica de **difracción de rayos X (DRX)**, tanto de muestras de **monocristal** como de **polvo cristalino**. Este método, se basa en la **ley de**

Bragg^{III} y permite identificar las diferentes estructuras en función del **patrón de difracción** generado. La principal ventaja de utilizar la muestra en *polvo* en lugar de *monocristal* reside en que para el caso del monocristal, las reflexiones más intensas serán aquellas que queden bien orientadas dentro del cristal, pudiendo perderse ciertos picos debido a su poca intensidad. En cambio, una muestra en polvo se asemeja a infinidad de minúsculos monocristales por lo que todos los planos tienen estadísticamente la misma probabilidad de producir reflexiones, permitiendo así no sólo una mejor identificación de la estructura mayoritaria sino también determinar si existe mezcla de fases. En cambio, si se obtienen únicamente cristales de pequeño tamaño es preferible llevar a cabo la difracción de *monocristal*, evitando así mezclar diferentes cristales para poder obtener suficiente cantidad de polvo.

Para realizar la *difracción de rayos X* en muestras **monocristalinas**, el instrumento empleado es el **Agilent SuperNova**, que utiliza una fuente de rayos X de *líneas $K\alpha$* del **cobre**, con una longitud de onda de 1.54184 \AA , monocromador de espejo y un detector *CCD*. El rango de 2θ medido comprende entre 5.1247 y 73.3403° ; con un paso de 0.9514° . En cambio, para analizar las muestras en **polvo** se utiliza un **Difractómetro XPERT-PRO**, con fuente de rayos X de líneas de **cobre** $K_{\alpha 1}$ (longitud de onda de 1.54056 \AA) y $K_{\alpha 2}$ (longitud de onda de 1.54439 \AA), en un ratio $I_2/I_1 = 0.00$. En este caso, el instrumento posee un *monocromador curvo de Germanio* y el rango medido en 2θ abarca entre 5.0134 y 119.9926° ; con un paso máximo de 0.001° .

2.3. Análisis de datos

Por un lado, el análisis de los datos de **termogravimetría** y **termogravimetría diferencial**, así como **análisis térmico diferencial** se puede realizar directamente con cualquier programa que permita representar gráficamente los mismos. Una vez representados, se comparan las gráficas con la información obtenida en la revisión bibliográfica, además de entre sí para determinar si hay diferencias entre los diferentes crecimientos realizados bajo campos eléctricos aplicados distintos.

No obstante, particular atención requiere el análisis de los resultados que se obtienen

^{III} $2d\sin\theta = m\lambda$; donde θ es el ángulo de incidencia del haz de *rayos X* con respecto a la superficie del cristal, d es la distancia entre planos equivalentes, λ la longitud de onda del haz y $m = 1, 2, 3, \dots$

mediante métodos de difracción. Para llevar a cabo dicho estudio, se emplea la herramienta *FullProf Suite* [8][9] que está compuesta de un conjunto de programas empleados comúnmente en cristalografía y que permite realizar el **Análisis de Rietveld** para refinar las estructuras cristalinas. Este método, se basa en **minimizar mediante mínimos cuadrados** la diferencia entre un **difractograma experimental** y uno **calculado** mediante un modelo estructural aproximado. La función a minimizar es:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2 \quad (2.6)$$

Donde w_i es el peso asignado a cada dato, $y_{o,i}$ la intensidad observada experimentalmente e $y_{c,i}$ la calculada. Durante este proyecto, se ha tomado como modelos estructurales de partida datos de la *International Crystallographic Standard Database (ICSD)* [10]. Dichos datos, se presentan en forma de archivos **CIF**, que implementados en conjunto con un archivo de control de *FullProf*, denominado archivo **PCR** y los datos de difracción experimentales, permiten resolver la estructura de los compuestos obtenidos.

Capítulo 3

Resultados

Abstract

Along this chapter the results and the discussion are shown, as well as the conclusions and the future guidelines for this project. On the one hand, for the *LKS* it has been found that the *slow evaporation method at room temperature* is not a useful one in order to determine the influence of the applied electric fields, due to the recrystallization of the K_2SO_4 used for the synthesis. Therefore, the *slow evaporation method at constant temperature of 40 °C* was used with the purpose of obtaining high quality crystals of *LKS*.

On the other hand, for the *LAS* the crystals obtained with both crystallization techniques belong to the *alfa polytype*, which is not much studied and normally, it does not grow over room temperature. Therefore, this part of the experiment must be done again with the purpose of verifying these results.

Moreover, for both materials the crystals obtained *without electric field* and under 2000 V/m shows the typical structures reported by other authors. Nevertheless, the crystals which were grown under 4000 V/m and 8000 V/m in the case of *LKS* and under 4000 V/m in the case of *LAS*, they have a set of new reflections into the *XRD pattern* which needs to be more investigated in order to determine if they correspond with a new structure or a mixing between different phases.

3.1. Resultados y discusión

Durante esta sección se exponen los resultados obtenidos a lo largo de la ejecución del presente proyecto. Se presentan de forma separada para los casos del *Sulfato de Litio - Potasio* y del *Sulfato de Litio - Amonio*. Así mismo, dichos resultados serán comentados en base a las hipótesis y conclusiones que de ellos se han extraído.

3.1.1. Sulfato de Litio - Potasio

Para el caso del *Sulfato de Litio - Potasio* se ha observado una notable reducción en el tiempo de crecimiento obteniéndose cristales en aproximadamente **un mes**, en el caso del crecimiento a **temperatura ambiente** y tan sólo **3 días** en el crecimiento realizado a **temperatura constante de 40 °C**. En ambos casos, los cristales obtenidos son incoloros y con tamaños muy variables, desde los pocos milímetros hasta aproximadamente dos centímetros en su mayor longitud. Una de las principales diferencias que se puede observar desde el punto de vista macroscópico es que los crecimientos obtenidos **sin campo eléctrico** y bajo **2000 V/m**, presentan numerosos cristales de pequeño tamaño. Por el contrario, en los crecimientos obtenidos bajo **4000 y 8000 V/m** los cristales resultantes se presentan en menor número pero con un tamaño y calidad mayores, en cuanto a la regularidad de sus caras y la transparencia del material. Este hecho, es especialmente notable con un campo aplicado de **4000 V/m**, crecimiento en el que se obtiene el mejor material. En base a esta diferencia en la cantidad y tamaño de los cristales obtenidos, se puede presuponer que los **campos eléctricos aplicados iguales o superiores a 4000 V/m dificultan el fenómeno de nucleación**, hecho que está en consonancia con los resultados teóricos obtenidos por Saban [5] en su tesis sobre la nucleación. Siendo ésto así, podemos estimar que la **constante dieléctrica del núcleo** formado es **mayor** que la de la **solución acuosa** ($K_c > K_a$). Así mismo, cabe destacar que en el caso de los crecimientos realizados con **8000 V/m** los cristales obtenidos, aunque mayores que para aquellos provenientes de crecimientos realizados *sin campo* o con **2000 V/m** aplicados, eran ligeramente menores y aparecían en menor cantidad que en los crecimientos con **4000 V/m**. Este fenómeno se explica si se compara la cinética del crecimiento con la velocidad de evaporación de la solución. Si el campo eléctrico es tan intenso que aumenta significativamente el **radio crítico**, puede darse el caso de que la disolución se evapore completamente sin que los cristales lleguen a crecer significativamente.

En cuanto a los hábitos obtenidos, los cristales de $LiKSO_4$ se presentan en dos formas diferentes. Por un lado, aquellos de una clara morfología **hexagonal**, los mayores de aproximadamente **2 mm** de alto y **5 mm** de diámetro. Por otro lado, se encuentran cristales con un aspecto **poliédrico**. Estos últimos merecen especial atención ya que si bien muchos de ellos tienen un número variable de caras que se distribuyen de forma aleatoria, otros por el

contrario se corresponden con cristales de hábito hexagonal para los que alguna de sus caras ha crecido de forma preferente, distorsionando dicha morfología subyacente. Así mismo, en el caso del crecimiento realizado a **temperatura ambiente**, los cristales *hexagonales* eran mayoritarios cuando no se aplica campo eléctrico, reduciéndose su número en el caso de los crecimientos llevados a cabo bajo *campo eléctrico aplicado*, llegando a obtenerse *un único cristal perfectamente hexagonal* en el crecimiento bajo un campo eléctrico de 8000 V/m . Por el contrario, en el caso de los crecimientos realizados a **temperatura constante de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$** los cristales hexagonales son abundantes, especialmente en el caso de 4000 V/m aplicados. En la **Figura 3.1** pueden verse, a modo de ejemplo, fotografías del material obtenido a *temperatura constante*.

En todos los casos, se selecciona material para realizar **análisis térmico y difracción de rayos X**. En el caso del crecimiento a **temperatura ambiente**, se prepara **polvo policristalino** de cada crecimiento y hábito para llevar a cabo el *AT*. Ésto, se realiza así por motivos técnicos ya que para dicho método se requiere una gran cantidad de polvo y dado el tamaño de los cristales obtenidos no es posible preparar polvo a partir de un único cristal. Así mismo, y dado el tamaño del material obtenido, en el caso de este crecimiento se seleccionan cristales de cada tipo para **difracción de rayos X de monocristal**. Por su parte, para el crecimiento realizado a **temperatura constante de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$** se separan cristales para obtener **polvo monocristalino**, a partir del cual se lleva a cabo la *DRX*.



Figura 3.1: Cristales de LiKSO_4 obtenidos a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Aspecto general del crecimiento para 0 V/m . (b) Cristal hexagonal obtenido en el crecimiento de 2000 V/m . (c) Cristal obtenido en el crecimiento bajo un campo eléctrico de 4000 V/m mostrando un eje longitudinal mayor.

En la **Figura 3.2** pueden consultarse los resultados obtenidos para el **ATD** del LiKSO_4

obtenido a *temperatura ambiente* y con 2000 V/m aplicados. En todos los casos, el comportamiento observado es el mismo para los crecimientos realizados observándose como aparecen las *transiciones de fase* propias del *Sulfato de Litio - Potasio* en torno a **707 K** y **945 K**, apareciendo además alrededor de los **850 K** un pico asociado a un proceso **reversible**, puesto que se repite tanto en el calentamiento como el enfriamiento y en ambos ciclos. Este pico, no obstante, no pertenece a una transición de fase propia del *LKS* sino al K_2SO_4 . Así mismo, en todos los casos analizados la **TG / DTG** no muestra pérdidas de masa por lo que dicho pico debe estar asociado a un cambio a nivel estructural y no químico en el compuesto.

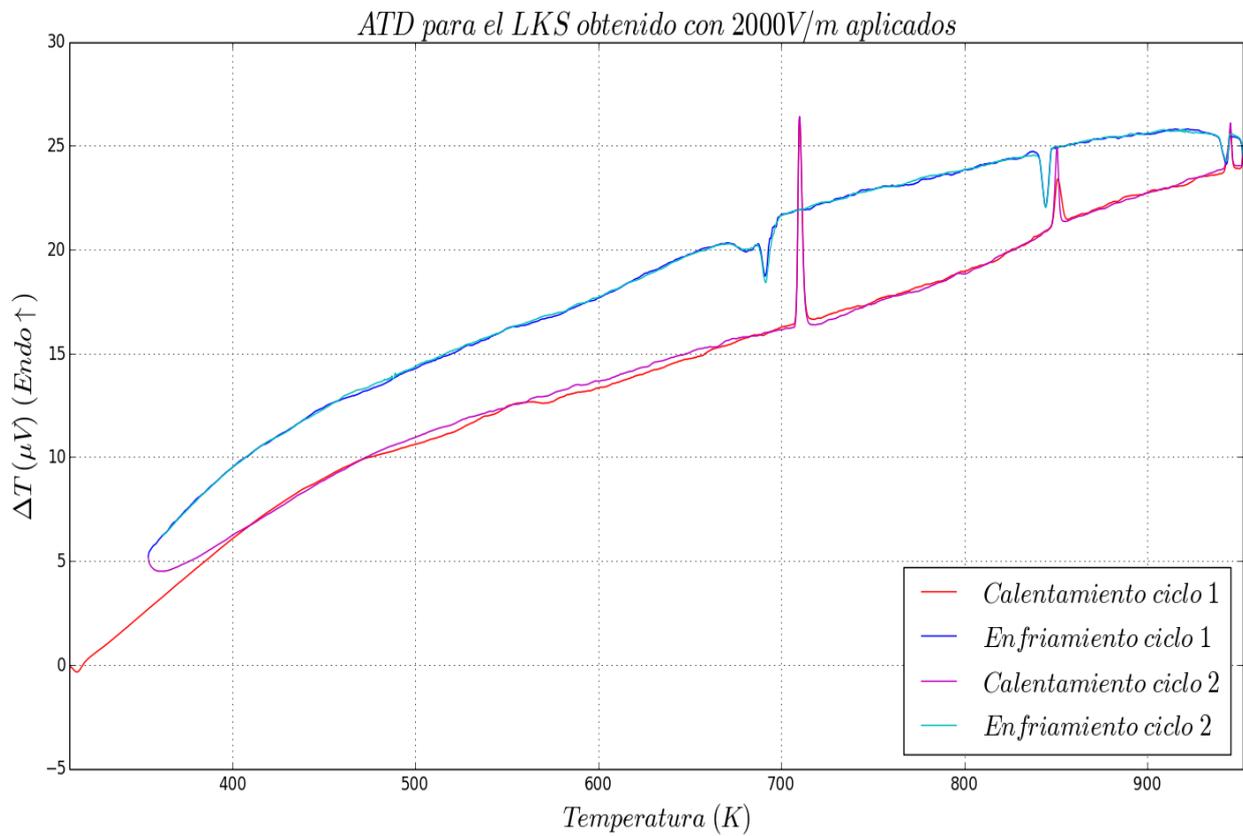


Figura 3.2: Análisis térmico diferencial obtenido para polvo policristalino de $LiKSO_4$ obtenido a temperatura ambiente bajo un campo eléctrico de 2000 V/m . Picos endotérmicos hacia arriba.

E_a (V/m)	Hábito	Grupo espacial	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
0	Poliédrico	$P6_3$	2	5.1386	5.1386	8.6355	90.0	90.0	120.0	197.47
	Hexagonal	$P6_3$	2	5.1406	5.1406	8.6329	90.0	90.0	120.0	197.56
2000	Poliédrico	$Pnma$	4	7.4761	5.7720	10.0726	90.0	90.0	90.0	434.65
	Hexagonal	$P6_3$	2	5.1405	5.1405	8.6319	90.0	90.0	120.0	197.54
4000	Poliédrico	$Pna2_1$	4	7.4753	10.0705	5.7685	90.0	90.0	90.0	434.25
	Hexagonal	$P6_3$	2	5.1408	5.1408	8.6306	90.0	90.0	120.0	197.53
8000	Poliédrico	$Pna2_1$	4	7.4755	10.0704	5.7703	90.0	90.0	90.0	434.40
	Hexagonal	$P6_3$	2	5.1411	5.1411	8.6271	90.0	90.0	120.0	197.47

Tabla 3.1: Resultados de Difracción de Rayos X de monocristal para el material obtenido a temperatura ambiente. Se aporta información sobre el hábito, el grupo espacial determinado, el número de elementos de fórmula por celda (Z), las constantes de red y el volumen de celda.

Al analizar los datos obtenidos mediante **DRX** de monocristal para el crecimiento a **temperatura ambiente** (Tabla 3.1), se observa como en el caso del crecimiento realizado **sin campo eléctrico** todos los cristales, independientemente del *hábito*, pertenecen al *sistema hexagonal* y *grupo espacial* $P6_3$, encontrándose además unas *constantes de red* y un *volumen de celda* que están de acuerdo con los resultados obtenidos por Mata Ramírez [1]. No obstante, puede verse como al aplicar campos eléctricos aquellos cristales que no presentan una morfología *hexagonal* sino **poliédrica** poseen una estructura **ortorrómbica**, ya sea $Pnma$ o $Pna2_1$. Estos resultados, así como las *constantes de red* y el *volumen de la celda* no concuerdan con la información presente en la literatura para el $LiKSO_4$. No obstante, y de acuerdo al estudio realizado por Anooz et al.[11] para el **Sulfato de Potasio** (K_2SO_4), estas estructuras así como la *transición de fase* en torno a **850 K** son propias de dicho compuesto. Así mismo, Bakkali [12] encuentra que la síntesis del $LiKSO_4$ a partir de K_2SO_4 y $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ en proporción **1:1** resulta en una **mezcla de $LiKSO_4$ y K_2SO_4** . En cambio, al realizar la síntesis mediante la técnica de crecimiento por evaporación lenta a $40^\circ C$ en una proporción de K/Li en **1:1.5** se obtiene una **muestra pura de $LiKSO_4$** .

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados en conjunto para el crecimiento realizado a *temperatura ambiente*, e interpretados en base a la bibliografía consultada, se concluye que en

el caso del **crecimiento por evaporación lenta a temperatura ambiente** la presencia de un campo eléctrico dificulta la formación de la sal doble, favoreciendo la recrystalización del propio K_2SO_4 empleado como reactivo. Así, se determina que esta técnica de cristalización no es apropiada para estudiar la cristalización del $LiKSO_4$ bajo campos eléctricos, justificándose el cambio de método al **crecimiento por evaporación lenta a temperatura constante**.

En el caso del crecimiento realizado a **temperatura constante de 40 °C**, los resultados obtenidos para la *DRX en polvo* de cristales de **hábito poliédrico** son análogos a los obtenidos para el $LiKSO_4$ de **hábito hexagonal** crecido **sin campo aplicado** y bajo **2000 V/m**. En cambio, el patrón de difracción obtenido para los cristales pertenecientes a este último hábito obtenidos con **4000 y 8000 V/m** sí presentaban diferencias, al aparecer una serie de nuevas reflexiones. En las **Figuras 3.3 y 3.4** pueden verse los difractogramas sin refinamiento comparados.

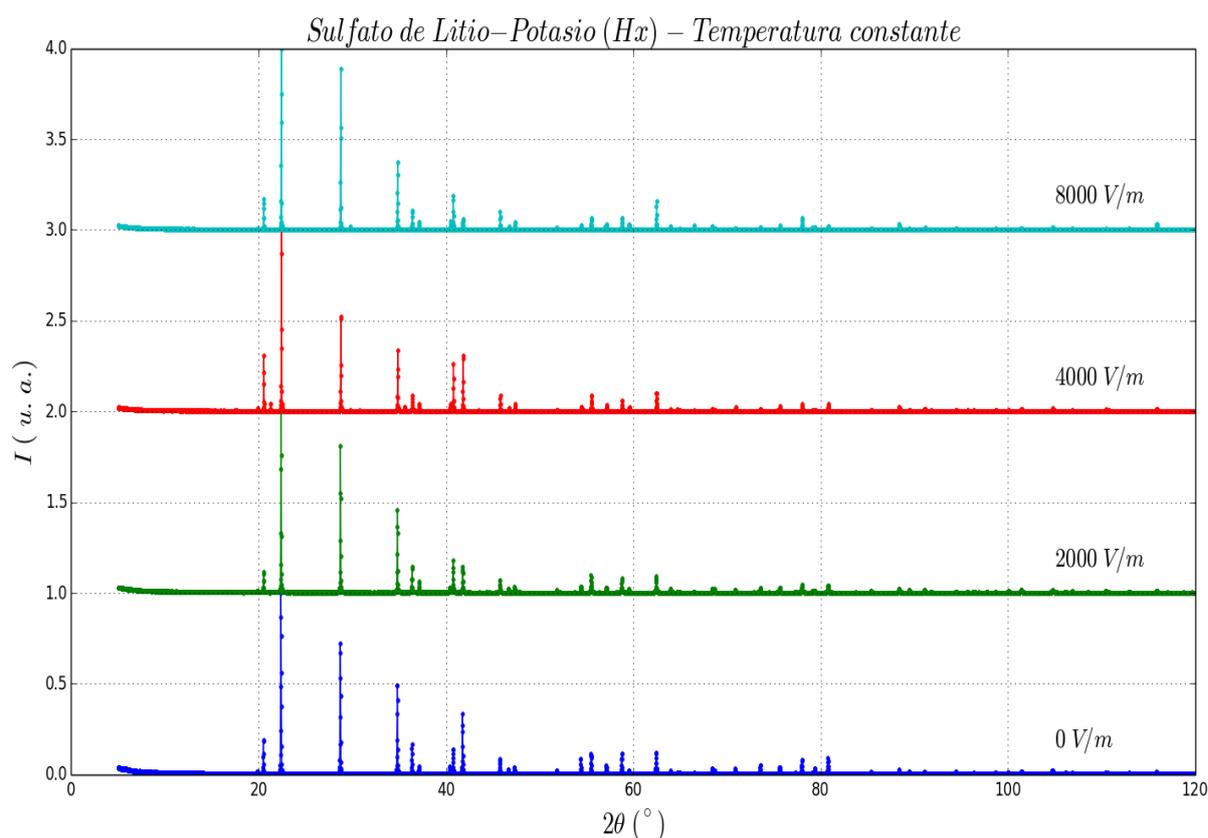


Figura 3.3: Difractogramas de Rayos-X para muestras en polvo de $LiKSO_4$ obtenido a 40 °C y hábito hexagonal.

Dichas reflexiones extras, aparecen especialmente en el crecimiento realizado con **4000 V/m** aplicados. Éstas, no concuerdan con reflexiones propias de las estructuras descritas en la literatura para el $LiKSO_4$. Así mismo, tampoco son características del K_2SO_4 ni del Li_2SO_4 , tanto formas anhidras como hidratadas en este último caso. Así, el *ajuste de Rietveld* para este crecimiento no aporta resultados de identificación positivas para ninguna de las fases propias del compuesto con las que se han comparado los datos experimentales. Por tanto, se hace necesario la repetición de este experimento para verificar la reproducibilidad de estos resultados y, en su caso, la determinación de la estructura que concuerda con dicho patrón de difracción.

En cambio, para los cristales obtenidos **sin campo eléctrico** y con **2000 V/m** el resultado del ajuste (**Figura 3.5**) es positivo al comparar los datos experimentales con una estructura **hexagonal $P6_3$** . En estos casos, el **factor χ^2 está en torno a 7.00** en la comparación para ambos crecimientos. Se concluye, por tanto, que los cristales así obtenidos son de $LiKSO_4$ y pertenecen a la fase propia de *temperatura ambiente*. Poseen, así mismo, las **constantes de red y volumen de celda** encontrados en la literatura sobre este compuesto (**Tabla 3.2**).

E_a (V/m)	Hábito	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
0	Hexagonal	5.144999	5.144999	8.635485	90.0	90.0	120.0	197.9684
2000	Poliédrico	5.145867	5.145867	8.636542	90.0	90.0	120.0	198.0558
	Hexagonal	5.144455	5.144455	8.633146	90.0	90.0	120.0	197.8693
4000	Poliédrico	5.145189	5.145189	8.634859	90.0	90.0	120.0	197.9650
	Hexagonal	5.145510	5.145510	8.635557	90.0	90.0	120.0	198.0064
8000	Poliédrico	5.145438	5.145438	8.634982	90.0	90.0	90.0	197.9870
	Hexagonal	5.145075	5.145075	8.634312	90.0	90.0	120.0	197.9437

Tabla 3.2: Resultados del refinamiento de la Difracción de Rayos X de polvo cristalino para el material obtenido a temperatura constante de 40 °C. Se aporta información sobre el hábito, las constantes de red y el volumen de celda.

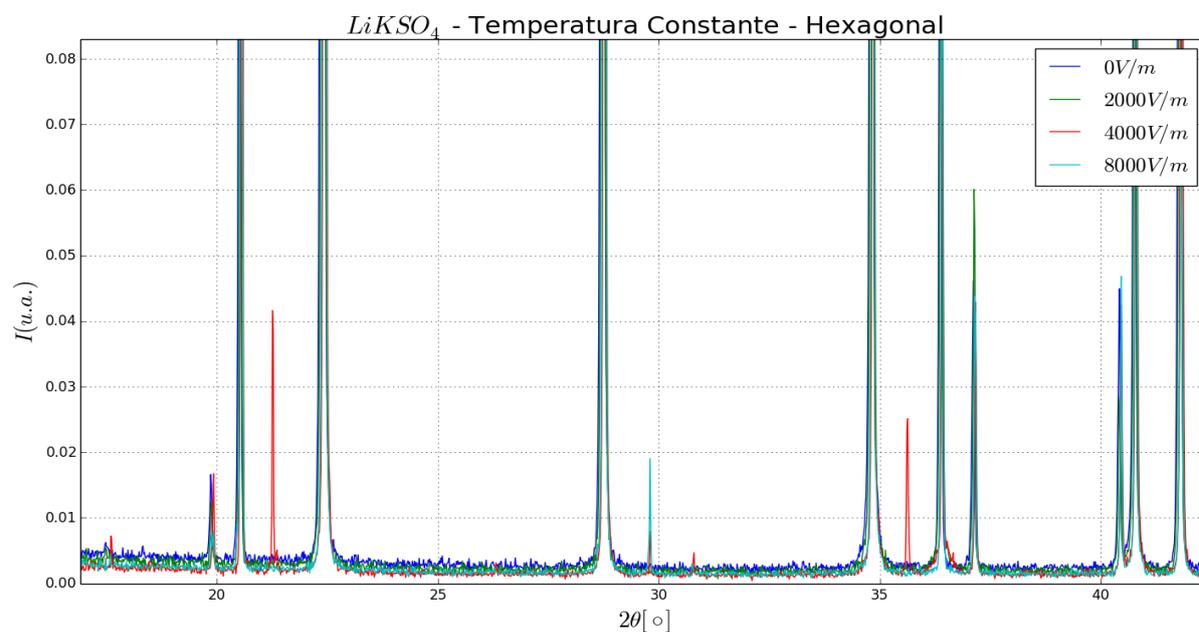


Figura 3.4: Difractogramas para $LiKSO_4$ de hábito hexagonal obtenido a 40 °C y diferentes campos aplicados.

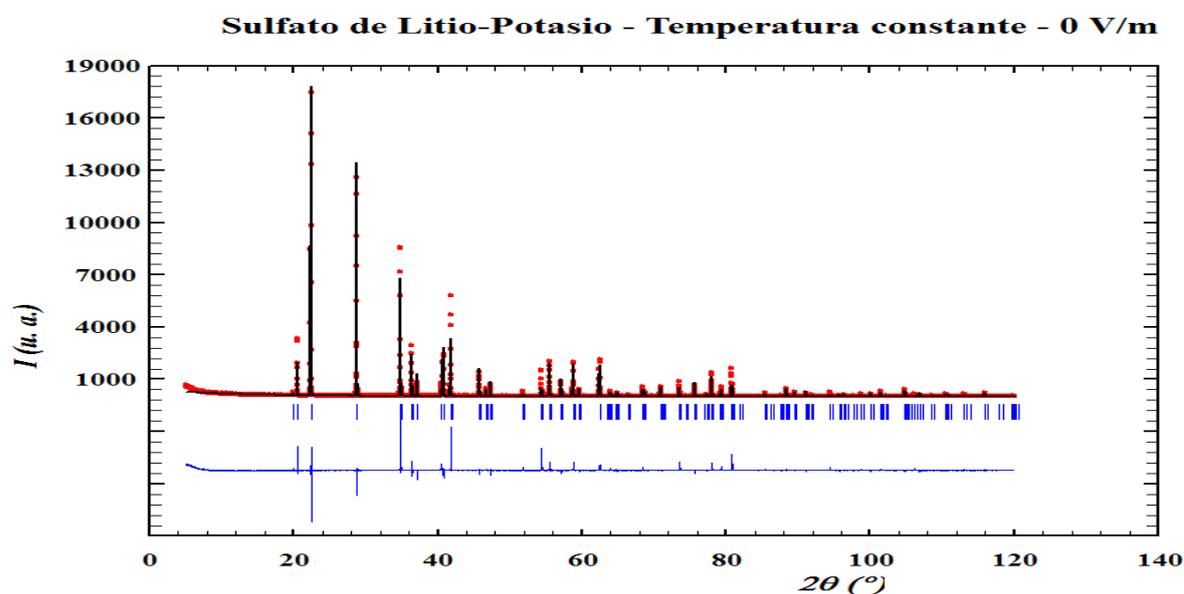


Figura 3.5: Difractograma ajustado para $LiKSO_4$ obtenido a 40 °C sin campo eléctrico aplicado. En rojo los datos experimentales, en negro el ajuste realizado, las líneas azules corresponden a las reflexiones del modelo de partida y la curva azul al residuo entre los datos experimentales y el ajuste.

Finalmente, en la **Figura 3.6** puede verse la celda primitiva del $LiKSO_4$ en la fase **hexagonal** $P6_3$ obtenida del refinamiento por el *método de Rietveld*. Ésta, posee los átomos de K^+ en los vértices de la celda así como en las aristas de *eje c*. Por su parte, en el interior se hallan dos aniones SO_4^{2-} y dos átomos de Li^+ , coordinados éstos últimos con átomos de O^{2-} para formar tetraedros de LiO_4 .

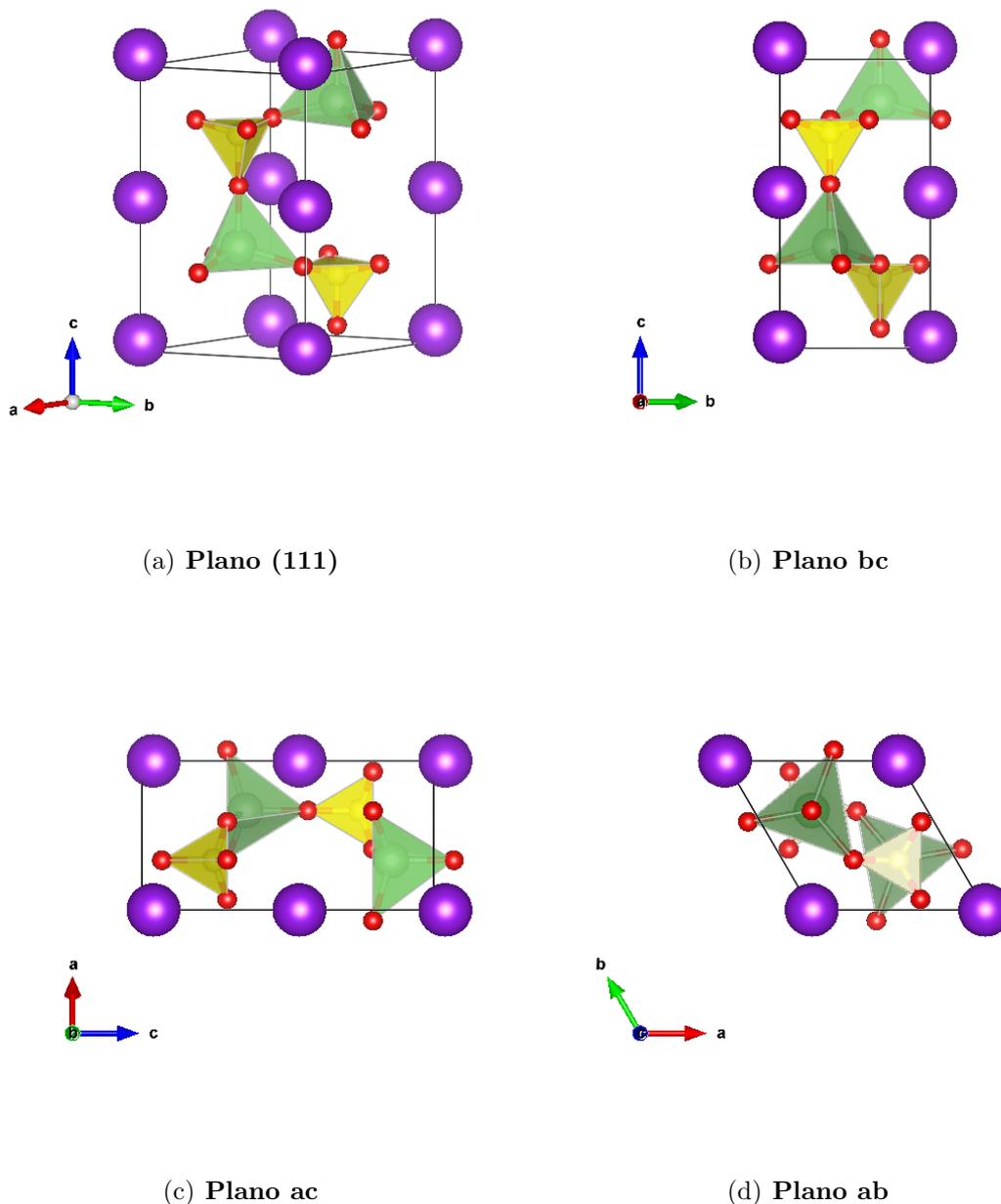


Figura 3.6: Celda primitiva del $LiKSO_4$ obtenido a 40 °C y 4000 V/m. En violeta el Potasio, en verde el Litio, en amarillo el Azufre y en rojo el Oxígeno.

3.1.2. Sulfato de Litio - Amonio

Para el *Sulfato de Litio - Amonio* se obtienen cristales tras **tres meses** de crecimiento a **temperatura ambiente** y **ocho días** a **temperatura constante de 40 °C**. Dichos cristales, se presentan en dos hábitos diferentes dentro del mismo crecimiento; por un lado, aparecen grandes cristales aciculares, que crecen maclados entre sí; por otro, pequeños cristales de aspecto laminar con un espesor inferior al milímetro. En ambos casos, el material es incoloro, observándose un mayor número de cristales aciculares en todos los crecimientos independientemente del campo y temperatura aplicados.

De todo el material obtenido, se seleccionan cristales tanto de hábito acicular como laminar para los diferentes campos eléctricos aplicados y se procede a realizar *difracción de rayos X (DRX)* en polvo. Desde el punto de vista macroscópico, se espera que los cristales con un hábito acicular se correspondan con el *politipo beta* mientras que para los cristales laminares el resultado esperable es que pertenezcan al *politipo alfa*.

No obstante, al analizar los difractogramas obtenidos puede verse que en todos los crecimientos y hábitos el patrón de difracción se corresponde con el α - *LAS*, ya que en todos los casos aparece una reflexión en torno a los **10.3 °** propia de la misma [13]. Inicialmente, para el material obtenido a temperatura ambiente este resultado es posible pues a dicha temperatura ambas fases tienen una probabilidad del **50 %** de aparecer, como ya se ha comentado previamente en base al estudio de la literatura. Sin embargo, obtener el *politipo alfa* a 40°C en crecimientos sin la aplicación de un campo eléctrico y a partir de compuestos puros es un resultado totalmente nuevo, no registrado en la bibliografía sobre este compuesto para el que sólo se ha obtenido dicha fase a altas temperaturas mediante el uso de **dopantes**. Por ello, para analizar pertinentemente la estructura que posee el *Sulfato de Litio - Amonio* y el efecto que produce el campo eléctrico sobre el mismo se hace necesario repetir los crecimientos a *temperatura constante de 40°C* y verificar la reproducibilidad de los mismos. En la **Figura 3.7** pueden verse los difractogramas para las muestras obtenidas a *temperatura constante de 40 °C*. Nótese como aparece en todos los casos la reflexión propia del α -*LAS* sobre los **10.3°**.

En cuanto al refinamiento mediante el *método de Rietveld* de esta estructura, para los cristales obtenidos tanto a *temperatura ambiente* como a *temperatura constante de 40°C sin campo eléctrico* y con **2000 V/m** aplicados, se obtiene un χ^2 en torno a **14.0** al comparar

los datos obtenidos con una estructura $Pca2_1$, conocida como $\alpha 2 - LAS$. Ésta, pertenece al grupo espacial 29 y es una forma análoga a la $Pbc2_1$ referida en la bibliografía [4], en la que sencillamente los ejes a y b se han intercambiado. Las constantes de red obtenidas para esa estructura $Pca2_1$ son $a = 10.20482 \text{ \AA}$, $b = 4.99522 \text{ \AA}$, $c = 17.09872 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $V = 871.613 \text{ \AA}^3$. No obstante, dado el alto valor del χ^2 este ajuste requiere ser mejorado. Dicho valor elevado se debe a que la reflexión en torno a los 21° se encuentra ligeramente desplazada de la posición aportada por el CIF.

En cambio, cabe destacar que para ambos métodos de crecimiento, en el caso de las muestras obtenidas bajo un campo aplicado de 4000 V/m y hábito laminar se observa una importante variación en los difractogramas, debido a la aparición de múltiples reflexiones nuevas que pueden indicar una mezcla de politipos o variación en la estructura. Ésto, dificulta el proceso de indexado por lo que para estas muestras en particular no se pudo realizar el *análisis de Rietveld*.

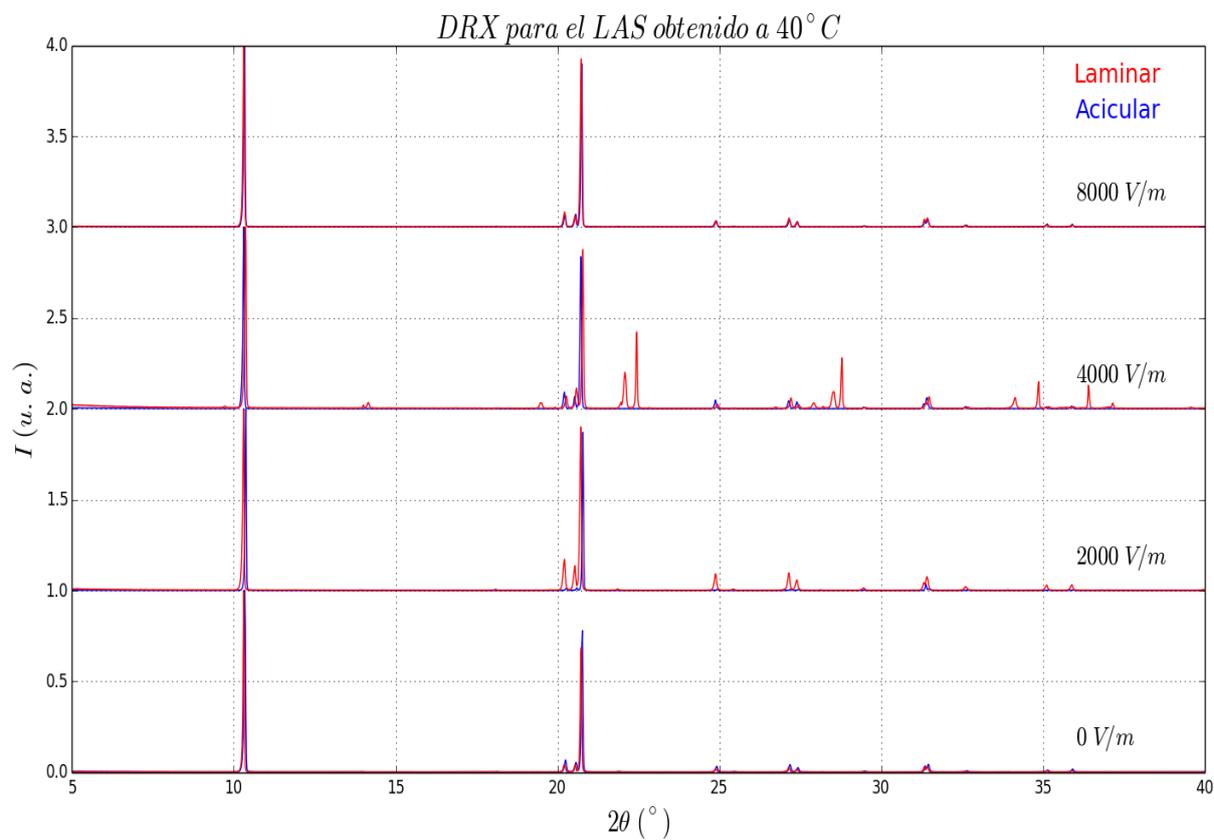


Figura 3.7: Difractogramas de Rayos-X para muestras en polvo de $LiNH_4SO_4$ obtenidas a temperatura constante de 40 °C. Se muestran los datos para los hábitos acicular y laminar para cada campo.

3.2. Conclusiones

El presente proyecto ha permitido comprobar como la aplicación de campos eléctricos durante el crecimiento cristalino afecta, en primer lugar, a la **nucleación** de las *sales doble de Litio* $LiKSO_4$ y $LiNH_4SO_4$. Así, campos iguales o superiores a **4000 V/m** producen un aumento tanto en el **radio crítico** como en la **energía libre de Gibbs crítica**, disminuyendo de esa forma el número de cristales obtenidos. Sin embargo, lejos de ser una desventaja del método este hecho se muestra como una **ventaja y mejora**, ya que permite obtener cristales mayores y de mejor calidad gracias a que cada germen o núcleo dispondrá de mayor cantidad de soluto para su crecimiento.

No obstante, se comprueba que a **temperatura ambiente** la aplicación de campos eléctricos favorece la recristalización del K_2SO_4 cuando ésta se realiza a partir de soluciones con proporción K/Li de **1:1**. En cambio, cuando el crecimiento se realiza a partir de dichas soluciones a una **temperatura constante de 40 °C** se obtienen cristales de $LiKSO_4$ en cantidad y de una calidad superior. Por tanto, este último método se revela como la mejor opción para estudiar la influencia de un campo eléctrico aplicado sobre la estructura y propiedades del *Sulfato de Litio - Potasio*.

Por su parte, los resultados para el LKS resultan prometedores ya que, si bien en los crecimientos *sin campo* y con $2000 V/m$ la estructura obtenida es la típica *hexagonal* $P6_3$ propia de este material a temperatura ambiente, para campos aplicados iguales o superiores a **4000 V/m** se observa la aparición de **nuevas reflexiones** que pueden deberse a un cambio en la estructura básica del cristal.

En cambio, mención aparte merece el caso del $LiNH_4SO_4$ ya que los resultados obtenidos muestran la aparición del **politipo alfa**, con una estructura *ortorrómbica* $Pca2_1$, no sólo para síntesis realizadas con campo eléctrico sino, así mismo, en crecimientos realizados **sin campo aplicados** y a una **temperatura constante de 40 °C**. Este resultado no se recoge en la literatura disponible para el LAS por lo que en este caso particular, se requiere verificar la reproducibilidad de dichos resultados para posteriormente realizar una caracterización completa. De verificarse los mismos, el método de síntesis empleado durante este proyecto supondría una novedad para obtener de forma sencilla esta fase tan poco estu-

diada, facilitando de este modo la investigación en referente a su estructura, propiedades y aplicaciones. Cabe destacar que, en el caso de este material se observa, al igual que para el *LKS*, un cambio importante en los **patrones de DRX** para los cristales de hábito laminar y obtenidos con la aplicación de campos iguales a **4000 V/m** debido a la aparición de nuevas reflexiones.

3.3. Perspectivas de futuro del proyecto

Por un lado, como parte final de este trabajo de fin de grado e inicial en la continuidad del proyecto sobre el estudio de la aplicación de campos eléctricos sobre el crecimiento cristalino de las sales doble de Litio, se ha llevado a cabo el diseño y la fabricación de un **nuevo dispositivo** destinado al crecimiento cristalino a **temperatura constante**. Esta nueva herramienta no sólo servirá para obtener cristales en dichas condiciones y bajo la acción de campos eléctricos, sino que se ha diseñado de tal modo que permita realizar los crecimientos a partir de una **semilla**^I y con **agitación** de la solución. Por su parte, llevar a cabo el crecimiento a partir de semillas aporta como **ventaja** la presencia de una superficie para la cristalización, eliminando la necesidad de la formación de núcleos que alcancen el *radio crítico*. En cambio, la agitación evitará la aparición de **zonas subsaturadas laminares** en el entorno del cristal en crecimiento, mejorando así el proceso.

Por otro otro lado, se han realizado medidas de **difracción de neutrones** en monocristales de *LiKSO₄* obtenidos a *temperatura constante* empleado para ello las instalaciones del **Instituto Laue - Langevin (ILL)** en **Grenoble, Francia**^{II}. En particular, se empleó el difractómetro de monocristal **D19** que permite realizar dichas medidas a **bajas temperaturas**. El estudio se ha llevado a cabo en el rango de temperaturas entre **temperatura ambiente (293 K)** y **10 K**, con la finalidad de identificar las transiciones de fase que este material experimenta en dicho rango. Éstos datos han comenzado a ser analizados y revelan un posible **desorden** en la estructura o una **mezcla de fases** en monocristales que puede ser explicado en base a las *transiciones de fase* y a la **teoría de maclas**, en este caso no

^IEn el crecimiento cristalino las *semillas* utilizadas son cristales del mismo compuesto que se desea obtener o con una estructura compatible.

^{II}Propuesta en anexo.

sólo a nivel macroscópico sino también microscópico al coexistir dos estructuras diferentes entrelazadas entre sí.

Así mismo, para el $LiNH_4SO_4$ es necesario llevar a cabo una repetición de la síntesis a *temperatura constante de 40 °C* para verificar si la obtención del politipo *alfa* en dichas condiciones es un resultado reproducible. Una vez comprobado ésto, se requiere una caracterización estructural completa que permita refinar la estructura del mismo para generar un archivo **CIF** que pueda ser incorporado a la base **ICSD**, ya que la obtención de este politipo mediante la técnica aquí empleada resulta una novedad en sí misma. De este modo, al facilitar la obtención de cristales puros del α - *LAS* se podrá profundizar en el estudio de este compuesto.

Finalmente, otro de los objetivos a largo plazo de este proyecto pasa por estudiar el comportamiento de los materiales obtenidos bajo la acción de campos eléctricos, analizando sus **propiedades** para determinar si hay cambios con respecto a aquellos cristales obtenidos sin campo, esclareciendo así la influencia del mismo y las posibles aplicaciones de esta técnica de crecimiento, así como de los materiales obtenidos mediante ella. Igualmente, la familia de las *sales dobles de Litio* es amplia y por tanto, el estudio de otros compuestos similares puede ser de interés no sólo académico sino también tecnológico.

Referencias

- [1] MATA RAMÍREZ, J.O. (2002). *Caracterización de las transiciones de fase de las cerámicas ferroeléctricas del tipo $Li_2(MM')(SO_4)_2$ en donde $M = Na^+, K^+, NH_4^+$* . Tesis. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- [2] HAHN, T. *Tablas Internacionales de Cristalografía, Volumen A*. 5ª Edición. Estados Unidos: Kluwer Academic Publishers, 2006. IUCr.
- [3] MEL'NIKOVA, S.V., KARTASHEV, A.V., GRANKINA, V.A., FLEROV, I.N. (2003). "Investigation of the reconstructive phase transition between metaestable (α) and stable (β) modifications of the NH_4LiSO_4 crystal". *Physics of the Solid State*, Volume 48, No. 8, January 2003, pp. 1572-1578.
- [4] TOMASZEWSKI, P. E. (1992). *Polytypism of α - $LiNH_4SO_4$ crystals*. *Solid State Communications*, Volume 81, Issue 4, January 1992, Pages 333-335, ISSN 0038-1098.
- [5] SABAN, K.V. (2003). *Nucleation kinetics in crystallization under electric and magnetic fields. Chapter 4: Thermodynamics and kinetics of crystal nucleation in electric and magnetic fields*. Tesis. Kottayam: Mahatma Gandhi University.
- [6] SUSUMU HORITA, DAISUKE INAGAKI, KIYOTAKA SATO (1999). "Enhancement of crystallization of Si films on quartz substrates by electric fields". *Thin Solid Films*, Volumes 343-344, April 1999, Pages 288-291, ISSN 0040-6090.
- [7] HAMMADI, Z., VEESLER, S. (2009). "New approaches on crystallization under electric fields". *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, Volume 101, December 2009, pp. 38-44.
- [8] RODRÍGUEZ - CARVAJAL, J. (1993), *J. Phys. B: Condensed Matter* **192**, 55-69.
- [9] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [10] <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>
- [11] BIN ANOOZ, S., BERTRAM, R. Y LIMM, D. (2006). "The solid state phase transformation of potassium sulfate". *Solid State Communications*, Volume 141, Issue 9, March 2007, pp. 497-501.

- [12] BAKKALI, A. (1997). *Efecto de la sustitución catiónica y aniónica en las transiciones de fase de compuestos de fórmula general $LiMSO_4$ ($M = K, NH_4, Rb$ y Cs)*. Tesis. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- [13] SOLANS, X., SABALISCK, N. S. P., TORRES, M.E., PALMERO, I. C., DEL CASTILLO, J., RIVERA, F., MENDOZA, U., GONZÁLEZ-SILGO, C., FONT - BARDIA, M. (2007), 24th European Crystallographic Meetings. Marrakech, Morocco.

Bibliografía

1. DAVID R. LIDE, Ph.D. *Handbook of chemistry and physics*. 74^a Edición. Estados Unidos: CRC PRESS, INC., 1994. ISBN-0-8493-0474-1.
2. KITTEL, C. *Introducción a la física del estado sólido*. 3^a Edición. Barcelona: Reverté, D.L., 2003. ISBN: 84-291-4317-3.
3. PICO MARÍN, C. *Cristaloquímica de materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos*. Madrid: Editorial Síntesis, 2007. ISBN: 978-84-975650-7-3.

Anexo

Instruments

Requested instrument

Days

D19**7**

Requested starting time

 1. Jan/Feb 2. Mar/Apr 3. May/Jun 4. Jul/Aug 5. Sep/Oct 6. Nov/Dec

Comment:

Sample availability: **we have already single crystals**Instruments' logical connection: **D19****Experimental details**Energy/Wavelength range: **1.46 -1.17 angstroms**

Resolution in energy or wavelength:

Range of momentum transfer:

Resolution in momentum transfer:

To be filled in by ILL

Sample environment code

C4

Comments by Health Physics Officer and Safety Engineer

Abstract

Structural phase transition of KLiSO_4 will be studied by means of single crystal neutron diffraction. We want to obtain better, reliable and more complete results than those previously published, in order to conciliate the often contradictory and inconsistent results found in the bibliography; and finally explain the sequence of phases below RT, the transition mechanism and their relationship with the non-linear properties as ferroelectricity and ferroelasticity from a structural point of view. The sample will be measured from 10 to 300 K at the appropriate intervals according to the known values of the transition temperatures.

Sample description

Substance/Formula: **KLiSO₄**

Mass (mg): State: **single crystal**

Size (mm³): **3-5**

Surface area (mm²):

Space group: **P6₃**

Container:

Unit cell dimension: a = **5.1** b = **5.1** c = **8.6**

T(k)= α = β = γ = **120**

Solvent SLD:

Particle SLD:

Sample environment equipment (supplied by ILL)

Environment equipment: **4-circle cryostat**

Laser: **None**

Use of gas: **None**

Temperature range: **0K to 950K**

Pressure range:

Magnetic field strength:

Danger associated with ancillary equipment: Yes Uncertain No

Safety aspects

No danger associated with this sample

Danger associated with the sample preparation: Yes Uncertain No

Danger associated with the sample handling: Yes Uncertain No

Type of waste to be processed after experiment: Chemical Biological Nanoparticles Radioactive

Publication

Ferroic phase transition in $\text{LaEr}(\text{MoO}_4)_3$, Hernandez-Suarez A., Guzman-Afonso C., López-Solano J., Gonzalez-Silgo C., Torres M.E., Sabalisk N., Matesanz E., Rodríguez-Carvajal J., Powder Diffraction, (2013), 28, S86-S93

Structural investigation of the negative thermal expansion in yttrium and rare earth molybdates, Guzman-Afonso C., Gonzalez-Silgo C., González-platas J., Torres M.E., Lozano-Gorrin A.D., Sabalisk N., Sanchez-Fajardo V., Campo J., Rodríguez-Carvajal J., Journal of Physics Condensed Matter, (2011), 23, 325402-1-325402-9

Polymorphism in $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$, Gonzalez-Silgo C., Guzman-Afonso C., Sanchez-Fajardo V.M., Acosta-Gutierrez S., Sanchez-Soares A., Torres M.E., Sabalisk N., Matesanz E., Rodríguez-Carvajal J., Powder Diffraction, (2013), 28, S33-S40

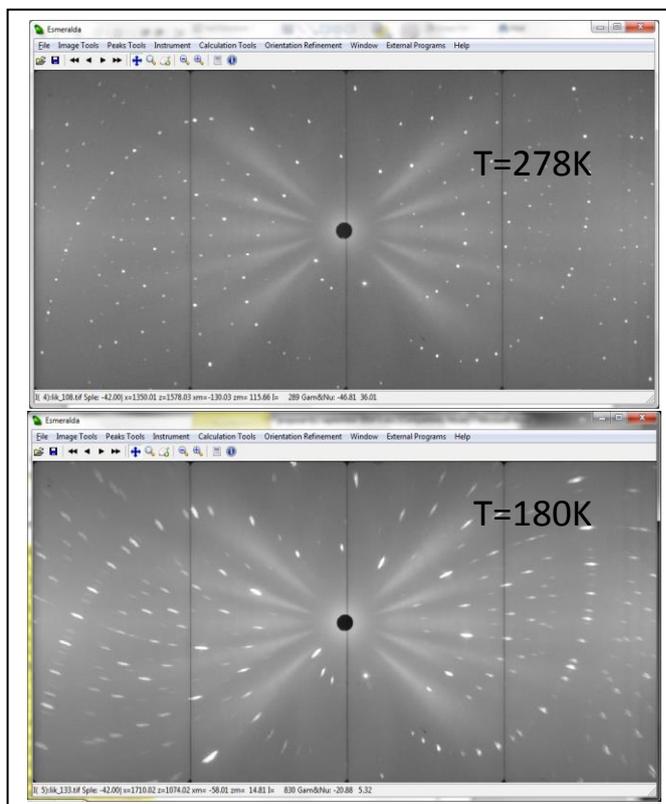
A COMPLETE STUDY OF KLiSO₄ STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS BELOW RT

This work, supported by the Spanish Ministry of Education and Science MAT2013-43319-P is part of our research line on ferroic materials under non-ambient conditions, whose technological applications are of great importance in optics, electro-mechanics and electronics. These families of compounds present opened lattices which provide them a great flexibility that makes possible thermal rearrangements of their tetrahedral frameworks, with the existence of phase transitions, including ferroic and incommensurate phases [1,2]. This polymorphism provides them with interesting physical nonlinear properties as ferroelectricity, ferroelasticity and second harmonic generation, most of them at room temperature [3,4]; and fast ion conduction at higher temperature [5,6]. In the case of the potassium lithium sulfate KLiSO₄, its varied polymorphism and phase transitions sequence, depending on the method used during the synthesis (thermal treatment and small doping of the K⁺ ion positions, etc.), often generates an important controversy [7-9]. In spite of many and diverse experiment (close to 700 articles for the KLiSO₄) the nature of the structural phase transitions and their relation with the physical properties is still not well understood. The existence of superlattices, natural twinned crystals, genuine twin boundaries, nucleation domains occurrence, possible mixed phases, and very sluggish

phase transitions, some of them with thermal hysteresis, could be the reason for such controversy. (* indicates those structures found in the ICSD data base).

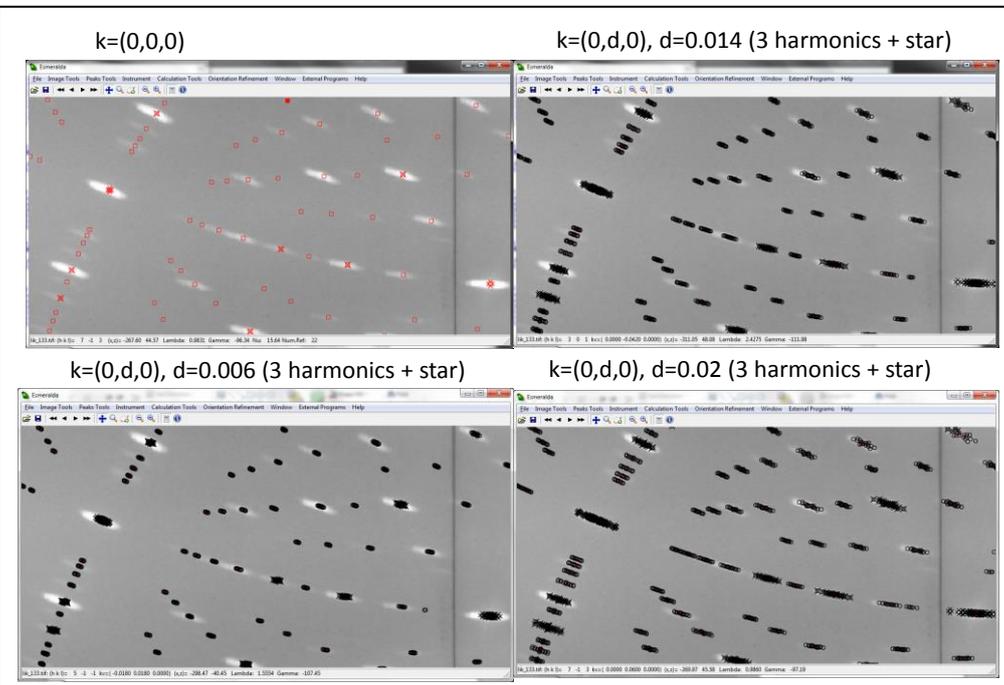
20/30		60	80	135	165	186/190	200/251	226/268	707	937	T(K)
XI	X	IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I	
Cmc2 ₁			P2 ₁	Cmc2 ₁	P3 ₁ c*	P6 ₃	P63*	P6 ₃ *	Pmcn	P6 ₃ /mmc*	
Cc			Cc*		P6 ₃ mc	P2 ₁	P31c*		P2 ₁ cn*	P6 ₃ mc*	
			Cmc2 ₁ *		Cmc2 ₁	P31c	Pmcn		INC		
			INC		Cc	*	P2 ₁ cn				
					Cmmc		P6 ₃ mc*				
					P6 ₃ *		INC				

With this experiment, we want to determine the true nature of the different phases and obtain, from the same crystal, complete and reliable structural results from a larger sequence of temperatures than those previously published for KLiSO₄. The use of the single crystal D19 diffractometer will minimize the time of the data collection and we will be able to obtain the maximum number of patterns, at different temperatures, as possible on the same crystal. On the other hand we also want to collect data over large regions of the reciprocal space and to explore the diffuse scattering that can accompany the phase transitions for a better characterization. We previously collected data from VIVALDI (proposal 5-15-5800) for different compositions to explore the changes at different temperatures, below RT, and we have a good global vision of the phase transitions. However the experiment was designed as exploratory and we could not obtain enough data to make proper refinements of the structures.



One of the preliminary results is that the low temperature phases seem to be long-period modulated structures as shown in the figure where the expected position of satellites for a modulation wave vector of the form $\mathbf{k}=(0,\delta,0)$ and its harmonics are represented.

For the proposed experiment we will concentrate on the low temperature phase transitions. We intend to submit another proposal next round for studying the high temperature phases. We need a dispex for studying the full temperature range from 10K to RT.



Seven days are needed for completing the experiment (collection of at least 15 full diffraction patterns at different temperatures). The following cycle would be performed $300\text{K} \rightarrow 10\text{K} \rightarrow 300\text{K}$ collecting data on cooling and on heating. The large volume of the explored reciprocal lattice will let us to

keep track of the dependence with temperature of satellite reflections and/or diffuse scattering. The most important result we expect is the refinement of the crystal structure of each phase checking different space (superspace) groups and/or by using symmetry mode amplitudes instead of atomic coordinates and then completing the structure determination through phase transitions. The key to this experiment is to collect the maximum possible diffraction patterns at well selected temperatures, which we will determine based on our previous diffraction data and thermal analyses, on the same crystal.

[1] P. E. Tomaszewski, "Golden Book of Phase Transitions" Phase transitions database PTDB-2002, manuscript (2002).

[2] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza. Progress in Materials Science 57, 1335(2012).

[3] V. A. Isupov. Ferroelectrics Volume 321 (2005),

[4] C. Guzmán-Afonso, C. González-Silgo, M. E. Torres, N. Prado Sabalisch, A. D. Lozano-Gorrín, J. González-Platas, E. Matesanz. Materials Letters 17-18, 2731 (2011).

[5] St. Adams, J. Swenson. Phys. Rev. Lett. 84, 4144 (2000)

[6] I.C. Palmero, C. González-Silgo, et al. Journal of Luminescence 128, 1025 (2008).

[7] J. Ortega, J. Etxebarria, T.J. Breczewski, Appl. Cryst. 26 (1993) 549.

[8] X. Solans, et al., J. of Solid State Chem.148 (1999) 316.

[9] C. B Pinheiro, M.A.Pimenta, G. Chapuis, N.L. Speziali, Acta Cryst. B56 (2000) 607.

[10] J. Rodríguez-Carvajal. Phys. B: Condensed Matter 192, 55-69 (1993).