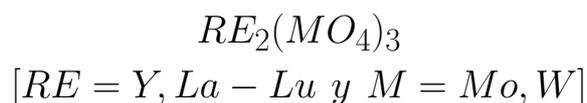


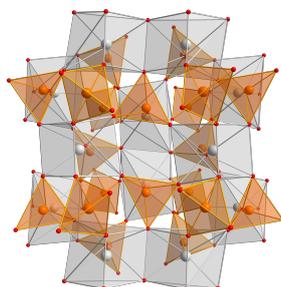


TESIS DOCTORAL

Relación estructura-propiedades  
en compuestos polianiónicos y con  
gran polimorfismo del tipo



Gerardo Gil de Cos



Tenerife, 2022

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

1 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

2 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

3 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

4 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

MANUEL EULALIO TORRES BETANCORT y MARÍA CRISTINA GON -  
ZÁLEZ SILGO, Profesores Titulares adscritos al Departamento de Física de la Univer-  
sidad de La Laguna

CERTIFICAN: que el trabajo titulado **RELACIÓN ESTRUCTURA - PROPIE-  
DADES EN COMPUESTOS POLIANIÓNICOS Y CON GRAN POLIMOR-  
FISMO DEL TIPO  $RE_2(MO_4)_3$  [RE = Y, La - Lu y M = Mo, W]**, presentado por  
GERARDO GIL DE COS para optar al grado de Doctor en Astrofísica (Programa de  
Doctorado en Astrofísica por la Universidad de La Laguna. Escuela de Doctorado y Es-  
tudios de Posgrado), se ha realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Física  
de la Universidad de La Laguna.

En San Cristóbal de La Laguna, diciembre de 2002

Dr. Manuel Eulalio Torres Betancort

Dra. María Cristina González Silgo

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

5 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

6 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
Universidad de La Laguna

TESIS DOCTORAL

**Relación estructura-propiedades  
en compuestos polianiónicos y con gran  
polimorfismo del tipo  $RE_2(MO_4)_3$   
[ $RE = Y, La - Lu$  y  $M = Mo, W$ ]**

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por

**Gerardo Gil de Cos**

Directores:

Manuel Eulalio Torres Betancort

María Cristina González Silgo

Diciembre 2022

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

7 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

8 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

9 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

10 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

A mis padres

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

11 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

12 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Agradecimientos

Muchas han sido las personas que me han ayudado a la realización del presente trabajo, a las que quisiera agradecerles sinceramente su ayuda y apoyo.

En primer lugar, debo agradecer a mis directores de tesis, la Dra. María Cristina González Silgo por haberme mostrado el camino de que el mundo policristalino no se queda corto con respecto al monocristalino aun siendo muestras menos “bonitas” y al Dr. Manuel Eulalio Torres Betancort por haberme dado la oportunidad de abrirme las puertas del laboratorio de Baja Frecuencia y “ficharme” para el Grupo de Investigación Crecimiento, Caracterización y Difracción de Materiales Dieléctricos (CCDD). A los dos muchas gracias por haberme aguantado estos años y por darme la oportunidad de terminar parte de un trabajo que comenzó en su momento y no puedo terminar la Dra. Nanci Prado Sabalisk.

Agradecer, en especial a la Dra. María Pilar Aceituno Cantero y al Dr. Antonio José Hernández Cabrera, que a pesar de las dificultades que me iba a encontrar, aceptaron mi propuesta de realizar con ellos una tesis y que no pude acabarla con ellos dándome la oportunidad de cambiar la línea de trabajo y guiándome a la planta cero de la facultad.

Agradecer también a los compañeros, profesores e investigadores de los laboratorios de la planta cero de la Facultad de Ciencias – Sección de Física que para cualquier ayuda siempre han tenido tiempo para cualquier cosa. No me quiero olvidar de todos los profesores de la Facultad de Física que me han dado la oportunidad de agrandar mi conocimiento sobre física desde que entré por la puerta de la facultad. Y en particular a Rafa, Javier, Manuel y Pedro por esos momentos de desconexión y de cafés.

No obstante, darle la gracias a Alfonso Muñoz y a Plácida Rodríguez Hernández por participar y ayudar en un Congreso Internacional de Altas Presiones y así mismo a Víctor Lavín y Ulises Rodríguez por hacerme esa semana más amena y divertida.

Agradecer a los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna [SEGAI], especialmente al Servicio de Análisis Térmico (SAT) y al Servicio

i

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

13 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

ii

de Difracción de Rayos X (SIDIX).

No me puedo olvidar de toda la gente que ha pasado por el laboratorio y ha aportado su granito de arena, estudiantes de máster, alumnos internos, TFG, a todos ellos ¡Muchas Gracias! Un agradecimiento especial a Adrián, compañero de laboratorio en estos dos últimos años, que sin su ayuda esto no hubiera salido tan “vectorizado”.

Agradecer al Fernando J. Lahoz Díaz y a Pilar García Orduña, ambos pertenecientes al Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea del CSIC-Universidad de Zaragoza por haberme dado la oportunidad de asistir a la Escuela de Cristalografía de Rayos X en Monocristal en Jaca y poder realizar medidas el Servicio de Difracción de Monocristal en Zaragoza. En particular agradecer a Alberto, Berta y Duane los ratos de las *Estrellas Galicia* en la noche de Jaca y sobre todo a Pilar, que fue “*mi pilar*” en el que apoyarme en Jaca en el 2019 y 2022. además de ser una anfitriona de lujo durante una semana post fiestas del Pilar en Zaragoza. A todos ¡*Muchas Gracias!*

Gracias a mi cuadrilla de estudio y fatiga en mi carrera universitaria, Paloma, Laura, Simón, Manu, Jorge (gallego), Lidia, M<sup>a</sup> José y Damián por estar en el momento adecuado durante todo ese tiempo y aguantar las discusiones sobre  $\langle \text{bra} | \text{ket} \rangle$  y momentos angulares.

Y como en esta vida no todo es Universidad, gracias a Josué (el complemento ideal de Paloma) y a esa cuadrilla, que siempre nos acordaremos de ese viaje a Madrid. Y no olvidarme de una persona que conocí a través de ellos, Claudia, gracias por mostrarme los momentos de desconexión, por las risas, y sobre todo por aguantarme hasta ahora y lo que todavía te queda, ¡*Muchas Gracias!*

Finalmente, quiero agradecer a mi padre, que, aunque no me haya podido verme acabar esta etapa de mi vida, los cabreos que se cogía conmigo cuando estaba estudiando ¡*Muchas Gracias!* Y agradecer a mi madre por continuar esa labor aun no siendo tan estricta y siempre ver la parte positiva. A los dos les quiero agradecer todo el esfuerzo que han hecho hasta aquí, por todo lo que me han enseñado, por su confianza y por su apoyo incondicional.

Pido disculpas por si me he olvidado de alguien y por haber escrito unos agradecimientos algo extensos, pero es que uno no tiene la oportunidad de dedicar una tesis todos los días.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

14 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Resumen

Este trabajo de investigación se inserta en el campo de los materiales con aplicaciones tecnológicas dentro de un ámbito más general orientado a los grandes retos como la mejora del bienestar social con modelos energéticos eficientes y sostenibles. Los compuestos estudiados pertenecen a la familia de molibdatos y volframatos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $M \equiv W, Mo$  y  $RE \equiv La - Lu, Y$ ) que se destaca por su gran polimorfismo. Dentro de esta familia podemos encontrar estructuras cristalinas relacionadas con las chelitas moduladas (fases  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$  y  $La_2(MoO_4)_3$ ), ferroicos del tipo  $\beta -$  y  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  y  $\gamma - Sr_2(WO_4)_3$ . Se trata de estructuras abiertas y flexibles que permiten profundizar sobre la física de las transiciones de fase al variar la temperatura y la presión y sobre propiedades estructurales anómalas como la expansión térmica negativa (NTE) y la compresibilidad lineal negativa (NLC). Además, esta variedad estructural y sus correspondientes transiciones les confiere interesantes propiedades ópticas, eléctricas y químico-físicas que actualmente se aplican en: diodos láser, detectores, piroeléctricos-piezoeléctricos, generadores de segundo armónico, almacenadores de energía, baterías de estado sólido, fotocatalizadores, etc. En particular se han estudiado las transiciones estructurales de las fases de tipo chelita, la transición ferroeléctrica-paraeléctrica y transiciones  $\alpha$  ( $6 La_2(MoO_4)_3 \leftrightarrow \beta$ ). En los denominados ferroeléctricos impropios se ha conseguido correlacionar la evolución de sus propiedades con la estructura cristalina. Su interés se fundamenta en el acoplamiento de más de un parámetro de orden estructural y sus implicaciones en lo que se refiere a sus aplicaciones tecnológicas que los diferencian de los ferroeléctricos propios.

Todos los compuestos han sido sintetizados mediante reacción de estado sólido, variando las condiciones de síntesis para conseguir la máxima pureza de las fases que se pretendían preparar. La monitorización de la síntesis de los molibdatos de Nd, Sm, Eu y Gd en el capítulo 2 sirvió como punto de partida para la preparación de los mismos y la interpretación de los resultados acontecidos en los siguientes capítulos. Prácticamente todas las fases que aparecían durante la síntesis y durante las transiciones de fase bajo presión y temperatura se identificaron por difracción de rayos X. Algunas veces se recurrió a los datos medidos en grandes instalaciones de radiación sincrotrón. Además, se refinaron los parámetros de celda de todas las fases por el procedimiento "Le Bail". Esto permitió

iii

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

15 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

iv

que se investigara la evolución de las celdas unidad en función de la presión, temperatura y radio iónico (presión química que depende de cada lantánido) y así resolver mucha controversia establecida para sus diagramas de fase y mecanismos estructurales de transición entre fases con y sin relaciones de simetría grupo-subgrupo. En particular, se completó el diagrama de fases de los molibdatos de tierras raras con  $RE \equiv La - Ho$  (temperatura *vs.* radio iónico, capítulo 2) y de los volframatos con  $RE \equiv La - Ho$  (presión *vs.* radio iónico, capítulo 3). En el caso de los compuestos ferroeléctricos estudiados: las soluciones sólidas  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (capítulo 5) e  $Y_2(MoO_4)_3$  (capítulo 6), se consiguió refinar la estructura cristalina por el método Rietveld, haciendo un análisis de los modos de simetría en relación con la fase paraeléctrica. Fue posible explicar el inesperado comportamiento al aumentar la concentración de Er en las soluciones sólidas y la disminución de la distorsión respecto a la fase paraeléctrica al aumentar la temperatura del molibdato de itrio. Por otra parte, se estudió la fase ferroeléctrica bajo presión en los molibdatos de Eu, Tb y Ho para explicar la transición de fase observada antes de la prematura amortización (capítulo 4).

Para correlacionar las propiedades ferroeléctricas con la estructura cristalina se realizaron la espectroscopía de impedancias y la visualización de los ciclos de histéresis que se complementaron con el análisis térmico en el  $Y_2(MoO_4)_3$  (capítulo 6) y la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (capítulo 5); y la espectroscopía óptica de emisión para el estudio de la transición de fase en la solución sólida. Las propiedades dieléctricas (permitividad  $\epsilon$  y conductividad  $\sigma$ ) se estudiaron variando la frecuencia  $\omega$  y la temperatura T, de forma que pudieron determinarse las temperaturas de transición a partir de las curvas  $\epsilon(\omega, T)$ . Se utilizó el modelo de respuesta dieléctrica universal (UDR) para ajustar las curvas de conductividad y estudiar la dinámica seguida por las cargas y los dipolos que contribuyen al comportamiento dieléctrico. Los ciclos ferroeléctricos fueron visualizados a temperatura ambiente y se incrementó ligeramente la temperatura para observar su concebida disminución. Se hicieron muchos test para garantizar el origen de los ciclos ya que era muy difícil conseguir la completa saturación de los mismos. Además, pudieron observarse diferencias en los parámetros que los definen, perfectamente correlacionadas con las temperaturas de transición y cambios estructurales detectados con otras técnicas.

Cada uno de los capítulos del 2 al 6 tienen formato de artículo con su propio abstract, introducción, parte experimental, metodología, discusión de resultados y conclusiones. Durante el transcurso de esta redacción algunos de dichos capítulos se han ido enviando y publicando en revistas internacionales. En el capítulo 1, se introducen los compuestos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

16 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

v

estudiados con un visión más general del estado del arte, controversia en la bibliografía, motivaciones y objetivos, se explica cómo se organizan y relacionan los capítulos 2-6. También se ha querido justificar la metodología experimental y de análisis de resultados al describir las técnicas y herramientas de cálculo empleadas. En el capítulo 7 se conectan algunas de las conclusiones más importantes entre capítulos y se valoran las contribuciones realizadas, incluyendo las publicaciones logradas. El trabajo se finaliza comentando los cinco posibles artículos científicos, algunos de ellos ya publicados, fruto de este trabajo de investigación.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

17 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

18 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Abstract

This research work is included in the field of materials science with technological applications within a more general area oriented towards significant challenges in improving of social welfare with efficient and sustainable energy models. The compounds studied belong to the family of molybdates and tungstates with the formula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $M \equiv W, Mo$  and  $RE \equiv La - Lu, Y$ ), which is known for its high polymorphism. Within this family, we can find crystal structures related to modulated scheelites ( $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$  and  $La_2(MoO_4)_3$  phases), ferroics with  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  and  $\gamma - Sr_2(WO_4)_3$  structures. These open and flexible structures allow us to gain insight into the physics of phase transitions under varying temperatures and pressure and anomalous structural properties such as negative thermal expansion (NTE) and negative linear compressibility (NLC). Moreover, this structural variety and their corresponding transitions give them interesting optical, electrical and chemical-physical properties currently applied: laser diodes, detectors, pyroelectric-piezoelectric, and second harmonic generators, energy storage, solid-state batteries, photocatalysts, etc. In particular, the structural transitions of the scheelite-type phases, the ferroelectric-paraelectric transition and  $\alpha - transitions$  (or  $La_2(MoO_4)_3 \leftrightarrow \beta$ ) have been studied. In the so-called improper ferroelectrics, it has been possible to correlate the evolution of their properties with the crystal structure. Their interest is based on the coupling of more than one structural parameter and its implications for their technological applications, which differentiate them from the proper ferroelectrics.

All compounds have been synthesized by solid-state reaction, varying the synthesis conditions to achieve maximum purity of the phases to be prepared. The monitoring of the synthesis of Nd, Sm, Eu and Gd molybdates in chapter 2 served as a starting point for preparing the samples and interpreting the results in the following chapters. Almost all phases appearing during synthesis and phase transitions under pressure and temperature were identified by X-ray diffraction. Data measured at large synchrotron radiation facilities were sometimes used. In addition, the cell parameters of all phases were refined by the "Le Bail" procedure. This allowed for investigation of the evolution of the unit cells as a function of pressure, temperature and ionic radius (chemical pressure depend-

vii

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

19 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

viii

ing on each lanthanide) and thus resolved much controversy established for their phase diagrams and structural mechanisms of transition between phases with and without group-subgroup symmetry relations. In particular, the phase diagram of rare earth molybdates with  $RE \equiv La - Ho$  (temperature *vs.* ionic radius, chapter 2) and of tungstates with  $RE \equiv La - Ho$  (pressure *vs.* ionic radius, chapter 3) was completed. In the case of the studied ferroelectric compounds: the solid solutions  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (chapter 5) and  $Y_2(MoO_4)_3$  (chapter 6), the crystal structure was refined by the Rietveld method and the symmetry modes were analyzed in relation to the paraelectric phase. It was possible to explain the unexpected behavior by increasing the Er atoms concentration in the solid solutions and the decrease in distortion from the paraelectric phase by increasing the temperature of the yttrium molybdate. Moreover, the ferroelectric phase under pressure was studied to explain the phase transition observed before the premature amorphization in Eu, Tb and Ho molybdates (chapter 4).

To correlate the ferroelectric properties with the crystalline structure, impedance spectroscopy and visualization of hysteresis cycles were performed and complemented by thermal analysis on  $Y_2(MoO_4)_3$  (chapter 6) and the solid solution  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (chapter 5); and optical emission spectroscopy for the study of the phase transition in the solid solution. The dielectric properties (permittivity  $\epsilon$  and conductivity  $\sigma$ ) were studied by varying the frequency  $\omega$  and temperature T, so that the transition temperatures could be determined from the  $\epsilon(\omega, T)$  curves. The universal dielectric response (UDR) model was used to fit the conductivity curves and study the dynamics followed by the charges and dipoles contributing to the dielectric behavior. The ferroelectric cycles were visualized at room temperature and the temperature was slightly increased to observe their conceivable decrease. Many tests were carried out to ensure the origin of the cycles since it was tough to achieve their complete saturation. In addition, differences in the parameters defining them could be observed, perfectly correlated with the transition temperatures and structural changes detected with other techniques.

Each of the chapters from 2 to 6 is in the format of a scientific article with its abstract, introduction, experimental part, methodology, discussion of results and conclusions. During this writing, some of these chapters have been submitted and published in international journals. Chapter 1 introduces the compounds studied with a more general overview of the “state of the art”, controversy in the literature, motivations, and objectives, and explains how chapters 2-6 are organized and related. We have also try to justify the experimental methodology and the analysis of results by describing the techniques and

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

20 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

ix

calculation tools used. Chapter 7 connects some of the most critical conclusions between chapters and evaluates the contributions made, including the publications achieved. The manuscript with a commentary on the five potential scientific papers, some of which have already been published, that are the result of this research work.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

21 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

22 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

# Índice

Agradecimientos . . . . .	i
Resumen . . . . .	iii
Abstract . . . . .	vii
<b>1 Introducción . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Trimolibdatos y Trivolfosforatos con fórmula $RE_2(MO_4)_3$ . . . . .	2
1.2 Motivaciones y Objetivos Generales . . . . .	4
1.3 Organización de la tesis . . . . .	6
1.4 Justificación de la metodología seguida . . . . .	9
<b>2 Reacción de estado sólido y transiciones de fase en compuestos polimor- fos de tipo <math>RE_2(MoO_4)_3</math> monitorizados por termodifracción . . . . .</b>	<b>29</b>
2.1 Introducción . . . . .	31
2.2 Parte experimental y análisis de datos . . . . .	35
2.2.1 Condiciones experimentales de la termodifracción . . . . .	36
2.2.2 Programas de calentamiento y enfriamiento . . . . .	37
2.2.3 Análisis de datos . . . . .	38
2.3 Resultados y discusión . . . . .	40
2.3.1 Primer ciclo de calentamiento: formación de los molibdatos . . . . .	43
2.3.2 Sigüientes ciclos de enfriamiento y calentamiento . . . . .	52
2.3.3 Tratamiento térmico específico para el $Nd_2(MoO_4)_3$ . . . . .	60
2.4 Conclusiones del capítulo . . . . .	63
<b>3 Papel de las tierras raras y sitios vacantes en la compresión anómala de volframatos <math>RE_2(WO_4)_3</math> con la estructura de chelita modulada . . . . .</b>	<b>67</b>
3.1 Introducción . . . . .	69
3.2 Métodos . . . . .	71
3.2.1 Cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	71
3.2.2 Síntesis . . . . .	72
3.2.3 Difracción de Rayos X en condiciones ambientales . . . . .	72
3.2.4 Difracción de polvo a altas presiones en XCALIBUR . . . . .	72
3.2.5 Difracción de polvo a altas presiones en ALBA . . . . .	73

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

xii	ÍNDICE
3.2.6	Difracción de polvo a altas presiones en DIAMOND . . . . . 73
3.3	Análisis de datos . . . . . 74
3.4	Resultados y discusión . . . . . 75
3.4.1	Estructura de chelita modulada de la fase $\alpha$ . . . . . 75
3.4.2	Evolución con la presión de los picos de Bragg . . . . . 78
3.4.3	Compresión de la celda unidad y diagrama de fases . . . . . 82
3.4.4	Mecanismos estructurales de la compresión y amorfización inducida por presión . . . . . 86
3.5	Conclusiones del capítulo . . . . . 90
4	<b>Transiciones de fase y descomposición antes de la PIA en compuestos</b>
	<b><math>RE_2(MoO_4)_3</math> con RE <math>\equiv</math> Eu, Tb y Ho . . . . . 93</b>
4.1	Introducción . . . . . 95
4.2	Parte experimental y análisis de datos . . . . . 97
4.2.1	Síntesis . . . . . 97
4.2.2	Difracción de rayos X de polvo cristalino . . . . . 99
4.2.3	Análisis de datos . . . . . 100
4.3	Resultados y discusión . . . . . 101
4.3.1	Identificación y refinamiento de los difractogramas convencionales . 101
4.3.2	Identificación y refinamiento de fases a alta presión . . . . . 104
4.3.3	Compresión de la celda unidad y mezcla de fases . . . . . 108
4.4	Conclusiones del capítulo . . . . . 112
5	<b>Inesperada modificación de las propiedades ferroeléctricas al variar la concentración de Er en soluciones sólidas <math>La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3</math> (<math>x = 0.75, 1,</math> <b>1.25</b>) . . . . . 115</b>
5.1	Introducción . . . . . 117
5.2	Parte experimental y análisis de datos . . . . . 120
5.2.1	Síntesis . . . . . 120
5.2.2	Técnicas de caracterización . . . . . 121
5.2.3	Análisis de datos . . . . . 122
5.3	Resultados y discusión . . . . . 125
5.3.1	Fase ferroeléctrica a temperatura ambiente . . . . . 125
5.3.2	Transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica . . . . . 134
5.4	Conclusiones del capítulo . . . . . 141
6	<b>Investigaciones de las relaciones entre estructura y ferroelectricidad para</b>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5262427	Código de verificación: rTzi5gZN
Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 07/03/2023 12:31:11

	xiii
<b>mejorar las aplicaciones multifuncionales de la fase <math>\beta'</math>-<math>Y_2(MoO_4)_3</math></b>	<b>143</b>
6.1 Introducción . . . . .	145
6.2 Parte experimental . . . . .	148
6.2.1 Síntesis . . . . .	148
6.2.2 Caracterización estructural y microestructural . . . . .	148
6.2.3 Estabilidad térmica, caracterización dieléctrica y ciclo de histéresis ferroeléctrico . . . . .	149
6.3 Análisis de datos . . . . .	149
6.3.1 Caracterización estructural . . . . .	149
6.3.2 Caracterización dieléctrica . . . . .	151
6.4 Resultados y discusión . . . . .	152
6.4.1 Identificación de fases y microscopía SEM . . . . .	152
6.4.2 Análisis térmico . . . . .	153
6.4.3 Caracterización estructural . . . . .	154
6.4.4 Caracterización ferroeléctrica, dieléctrica y correlación con la es- tructura cristalina . . . . .	163
6.5 Conclusiones del capítulo . . . . .	168
<b>Conclusiones Generales, Nuevas Expectativas y Consideraciones Finales</b>	<b>173</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>181</b>
<b>Anexo A</b>	<b>207</b>
<b>Anexo B</b>	<b>217</b>
<b>Anexo C</b>	<b>221</b>
<b>Anexo D</b>	<b>223</b>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5262427	Código de verificación: rTzi5gZN
Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Índice de figuras

1.1 Diagrama de fases de los volframatos de tipo $RE_2(WO_4)_3$ y molibdatos de tipo $RE_2(MoO_4)_3$ de tierras raras . . . . .	2
1.2 Difractogramas de las fases $\beta'$ pura, $\beta'$ más mezclas de fases y fase $\gamma$ . . . . .	9
1.3 Procedimiento experimental de la reacción en estado sólido. . . . .	10
1.4 Geometría utilizada para la derivación simplificada de la ley de Bragg. . . . .	11
1.5 Superred de $La_2(WO_4)_3$ y refinamiento Le Bail . . . . .	17
1.6 Desplazamiento de la superred $La_2(WO_4)_3$ . . . . .	17
1.7 Curva de dispersión de la permitividad dieléctrica compleja . . . . .	19
1.8 Diagrama de la celda de medida y montaje . . . . .	22
1.9 $\epsilon'_r$ versus $T$ para una muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ y ajuste de $\sigma'$ para una muestra de $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . . . . .	22
1.10 Setup experimental para los ciclos de histéresis y ejemplo de un ciclo para una muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	24
2.1 Ciclo de calentamiento - enfriamiento de los compuestos $RE_2(MoO_4)_3$ . . . . .	37
2.2 Difractograma del 1 <sup>er</sup> ciclo de calentamiento a distintas temperaturas . . . . .	42
2.3 Difractograma del 1 <sup>er</sup> ciclo de enfriamiento y resto de ciclos para el $Nd_2(MoO_4)_3$ y $Sm_2(MoO_4)_3$ . . . . .	43
2.4 Difractograma del ciclo de enfriamiento del $Gd_2(MoO_4)_3$ y del último ciclo de enfriamiento lento del $Eu_2(MoO_4)_3$ . . . . .	43
2.5 Refinamientos Le Bail a diferente $T$ para el $Gd_2(MoO_4)_3$ . . . . .	44
2.6 Refinamientos Le Bail a diferente $T$ para el $Eu_2(MoO_4)_3$ . . . . .	45
2.7 Refinamientos Le Bail a diferente $T$ para el $Sm_2(MoO_4)_3$ . . . . .	46
2.8 Refinamientos Le Bail a diferente $T$ para el $Nd_2(MoO_4)_3$ . . . . .	47
2.9 Comparativa del volumen por átomo durante la formación de las fases $\alpha$ , $\beta$ y $\beta'$ partiendo de los óxidos . . . . .	49
2.10 Vista de los molibdatos $Eu_4Mo_7O_{27}$ , $La_2(MoO_4)_3$ , $Pr_2Mo_4O_{15}$ , $Eu_2Mo_4O_{15}$ , fases $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$ y $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ . . . . .	51
2.11 Refinamiento del $Gd_2(MoO_4)_3$ , $Eu_2(MoO_4)_3$ , $Sm_2(MoO_4)_3$ a varias $T$ . . . . .	53
2.12 Volumen de la fase $\beta$ respecto al de la fase $\alpha$ e incremento del volumen de la fase $\beta$ con respecto a la fase $\alpha$ frente al radio iónico . . . . .	55

xiv

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

26 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

2.13 Espaciados interplanares en las fases $\beta$ y $\alpha$ de los compuestos a diferentes ciclos de enfriamiento-calentamiento. . . . .	56
2.14 Vista de las estructuras de la fase $\alpha$ y fase $\beta$ a lo largo de los ejes $b$ y $c$ . . .	57
2.15 Proyecciones de las filas A y -A (fase $\alpha$ ) y las filas B y -B (fase $\beta$ ) en las direcciones $b$ y $c$ . . . . .	58
2.16 Proyecciones de las filas TA y -TA (fase $\alpha$ ) y las filas TTB y B (fase $\beta$ ) en las direcciones $b$ y $c$ . . . . .	59
2.17 Refinamientos del $Nd_2(MoO_4)_3$ a 968 K . . . . .	61
2.18 Proyecciones en la dirección $b$ de diferentes fases inconmensurables con grupo superespacial $I112/b$ . . . . .	62
3.1 Refinamientos Rietveld para los compuestos estudiados $\alpha$ - $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	75
3.2 Vista del eje $b$ de la estructura $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$ . . . . .	76
3.3 Dependencia del volumen con los parámetros de red experimentales de los compuestos $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	76
3.4 Patrones de difracción y algunos de sus refinamientos de $RE_2(WO_4)_3$ a diferentes presiones . . . . .	78
3.5 Dependencia teórica y experimental del volumen de diferentes $d_{hkl}$ para la celda $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	79
3.6 Parámetros de red en función de la presión para la familia $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	83
3.7 Curva P(V) para la familia $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	84
3.8 Diagrama de las transiciones de fase y otras anomalías al comprimir la familia $\alpha$ - $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	86
3.9 Simulación DFT de la estructura del $Dy_2(WO_4)_3$ . . . . .	87
3.10 Dependencia de P con la distancia $RE \cdots RE$ y con el ángulo $RE \cdots RE \cdots RE$ para $RE_2(WO_4)_3$ . . . . .	88
3.11 Diferentes ordenaciones de los átomos de RE y de las vacantes . . . . .	90
4.1 Patrones de difracción de los refinamientos de las mezclas de fases con estequiometría final $RE_2Mo_3O_{12}$ . . . . .	103
4.2 Patrones de difracción y selección de patrones refinados del $Ho_2(MoO_4)_3$ . . . . .	104
4.3 Patrones de difracción y selección de patrones refinados del $Tb_2(MoO_4)_3$ . . . . .	107
4.4 Patrones de difracción y selección de patrones refinados del $Eu_2(MoO_4)_3$ . . . . .	107
4.5 Evolución de los parámetros de celda con la P de las fases $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$ . . . . .	108
4.6 Evolución de los volúmenes por átomo de la fase $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$ . . . . .	109
4.7 Motivos estructurales de las fases $Eu_4Mo_7O_{27}$ , $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ , $Y_2Mo_4O_{15}$ . . . . .	111

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

xvi ÍNDICE DE FIGURAS

5.1 Refinamiento Rietveld para $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ ( $x=0.75, 1, 1.25$ ) . . . . .	125
5.2 Parámetros de red para $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ ( $x = 0.75, 1$ y $1.25$ ) y para la serie de $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$ en función del volumen de celda. . . . .	127
5.3 Entornos de coordinación de los sitios con mayor concentración de La y Er	131
5.4 Vistas perpendiculares al eje $b$ de las fases $\beta'$ de: $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ , $LaEr(MoO_4)_3$ y $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . . . . .	132
5.5 Ciclos de histéresis a temperatura ambiente y a 33 Hz . . . . .	132
5.6 Curvas TG de un ciclo de calentamiento - enfriamiento . . . . .	134
5.7 $\epsilon'_r(T)$ a varias frecuencias para los tres compuestos empleados . . . . .	135
5.8 $\sigma'(\nu)$ a varias temperaturas para el $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . . . . .	136
5.9 Parámetro $s(T)$ para las tres muestras estudiadas . . . . .	137
5.10 Espectro de emisión a 410 K para las tres muestras . . . . .	138
5.11 Dependencia de $R(T)$ y $\epsilon'_r(T)$ para la muestra de $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . . . . .	139
5.12 Dependencia de $R(T)$ y $\epsilon'_r(T)$ para la muestra de $LaEr(MoO_4)_3$ . . . . .	140
6.1 Imagen SEM y espectro EDX para la muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	153
6.2 Curvas TG-DTG y DSC para un ciclo de calentamiento - enfriamiento para la muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	154
6.3 Transiciones de fase a partir de la curva DSC en el ciclo de calentamiento y de enfriamiento . . . . .	154
6.4 Refinamiento Rietveld de la fase ferroeléctrica del $Y_2(MoO_4)_3$ a diferentes temperaturas . . . . .	155
6.5 Refinamiento Rietveld de la fase paraeléctrica del $Y_2(MoO_4)_3$ a diferentes temperaturas . . . . .	156
6.6 Parámetros de red del $Y_2(MoO_4)_3$ en función T y amplitudes de los desplazamientos globales asociados a los distintos modos de simetría . . . . .	157
6.7 Estructura cristalina de la fase $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	158
6.8 Evolución de los enlaces de los entornos tetraédricos del Mo1, Mo2, Mo22 y del enlace promedio $Mo \cdots O$ . . . . .	159
6.9 Evolución de los enlaces de los entornos tetraédricos del Y(1) e Y(12) y del enlace promedio $Y \cdots O$ . . . . .	159
6.10 Visualización de los amplimodos de la fase $\beta'$ del $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	162
6.11 Ciclos de histéresis a temperatura ambiente y a 2 Hz bajo la aplicación de diferentes campos eléctricos para una muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	163
6.12 Dependencia de $P_{max}$ , $P_{max}$ , $P_r$ y $E_c$ a varias temperaturas y a 2 Hz. . . . .	164

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5262427	Código de verificación: rTzi5gZN
Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha 07/03/2023 12:31:11

xvii

6.13 $\epsilon'_r(T)$ a varias frecuencias durante la etapa de enfriamiento para una muestra de $Y_2(MoO_4)_3$ . . . . .	165
6.14 $\sigma'(\nu)$ varias temperaturas durante la etapa de calentamiento y enfriamiento para una muestra de $Y_2Mo_3O_{12}$ . . . . .	166
6.15 Parámetro $s(T)$ y Arrhenius-plot de $\sigma_{dc}$ . . . . .	167
6.16 Evolución de los parámetros de celda y volumen . . . . .	167

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

29 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Índice de tablas

2.1	Diferentes tipos estructurales de óxidos de tierras raras (RE $\equiv$ Nd, Sm, Eu y Gd) . . . . .	38
2.2	Diferentes tipos estructurales de molibdatos de tierras raras (RE $\equiv$ Nd, Sm, Eu y Gd) con distintas estequiometrías. . . . .	40
3.1	Parámetros de red $a_0$ GPa a partir de resultados experimentales y teóricos. . . . .	77
3.2	Parámetros $V_0$ y $B_0$ de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de 2º orden en el rango de 0 a 5.0 GPa y de 0 a 7.5 GPa . . . . .	85
4.1	Presiones impuestas en los diferentes experimentos en los compuestos $\beta'$ – $RE_2(MoO_4)_3$ , (RE $\equiv$ Eu, Tb y Ho) en DIAMOND . . . . .	100
4.2	Factores de fiabilidad del refinamiento Le Bail . . . . .	103
5.1	Parámetros de celda, AMPLIMODOS y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento de los difractogramas de los compuestos $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ con $x = 0.75, 1, 1.25$ . . . . .	126
5.2	Distancias de enlace de los poliedros de coordinación en los compuestos $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ y las fases $\beta$ y $\beta'$ calculadas. . . . .	129
5.3	Valores de $P_r$ , $P_{max}$ y $E_c$ a diferentes campos eléctricos aplicados . . . . .	133
6.1	Resultados del análisis composicional realizado por EDX. . . . .	153
6.2	Índices de acuerdo de los refinamientos Rietveld y Le Bail de las dos fases. . . . .	156
6.3	Valores de $P_r$ , $P_{max}$ y $E_c$ para diferentes campos para el $Y_2(MoO_4)_3$ a 293 K.163	

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## PARTE I

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

31 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

32 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de nuevos materiales con funcionalidades avanzadas es siempre un reto y, a la vez, resulta esencial en la mejora del almacenamiento, conversión y recolección de energía, de la iluminación y de la detección eficiente, del procesamiento de datos, entre otras aplicaciones. Para alcanzar estos objetivos, es necesario: 1) una síntesis dirigida y racional de materiales con las propiedades deseadas. 2) Una profunda comprensión de la correlación entre el ordenamiento de los átomos y las propiedades físicas y químicas. En los últimos 20 años se han publicado numerosos trabajos sobre el estudio y el desarrollo de interesantes propiedades de transporte eléctrico y luminiscencia, que pueden ser potencialmente controladas, mejoradas y sintonizadas alterando la red cristalina mediante la sustitución total o parcial de cationes o aniones (Fabbri et al., 2012; Han et al., 2015; Morozov et al., 2013; Sharp et al., 2017). En esta línea se investigan las distorsiones producidas en las estructuras cristalinas muy flexibles de los compuestos denominados "polianiónicos" y que se propagan a lo largo de la red; en concreto, compuestos que combinan aniones tetraédricos  $XO_4$  y grupos poliédricos  $AO_X$  ( $X = 6 - 8$ ) (Jin et al., 2020).

El grupo CCDD (Crecimiento, Caracterización y Difracción de Materiales Dieléctricos) de la Universidad de La Laguna ha dedicado más de una década a estudiar la familia de trimolibdatos y trivolfosfatos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $RE \equiv$  lantánido,  $Y$  y  $M \equiv Mo, W$ ), de naturaleza polianiónica. Su investigación en estos compuestos ha contribuido a entender mejor los mecanismos de expansión térmica negativa (Guzmán-Afonso et al., 2011c), la correlación entre la dependencia térmica de la estructura cristalina y diferentes formas de transporte eléctrico: electrónico, iónico y polarónico (Guzmán-Afonso et al., 2012), las analogías entre la presión química y la alta presión (Sabalisk et al., 2014), el control de las propiedades luminiscentes para aplicarlas en centelleadores, etc. (Lahoz et al., 2015). En la actualidad, este grupo de investigación continúa explorando las dilatadas posibilidades estructurales de esta familia de polimorfos y sus transiciones de fases, correlacionadas con fascinantes propiedades físicas. El trabajo de investigación que

1

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

33 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

2 Trimolibdatos y Trivolfamatos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$

aquí se relata está enmarcado en esta línea de investigación.

### 1.1 Trimolibdatos y Trivolfamatos con fórmula $RE_2(MO_4)_3$

$$(RE \equiv Y, La - Lu, M \equiv W, Mo)$$

Los primeros molibdatos y volframatos de tierras raras con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  fueron preparados por Hitchcock en 1895 (Hitchcock, 1895) en concreto, los molibdatos y volframatos de lantano, praseodimio y neodimio. Sin embargo, no fue hasta 1966, cuando Borchardt *et al.* (Borchardt and Bierstedt, 1966) prepararon el  $Gd_2(MoO_4)_3$  descubriéndose así el comportamiento ferroeléctrico del trimolibdato más conocido, lo que permitió un gran interés por el estudio de esta serie de compuestos. Hoy en día los investigadores se siguen centrandos en la búsqueda de nuevos materiales ferroeléctricos con aplicaciones en láseres, diodos LED, sensores y detectores, baterías, fotocatalizadores, etc. (Whatmore *et al.*, 2021)

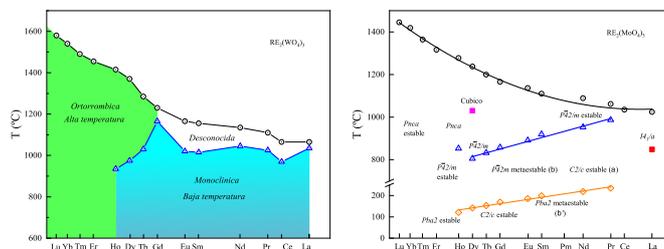


Figura 1.1: Diagrama de fases de los volframatos de tipo  $RE_2(WO_4)_3$  (izquierda) y molibdatos de tipo  $RE_2(MoO_4)_3$  (derecha) de tierras raras.

Los volframatos y molibdatos tipo  $RE_2(MO_4)_3$ , pueden cristalizar en tres grupos estructurales, sin relación de simetría entre ellos, dependiendo del tamaño del catión RE y de las condiciones de síntesis. Estos tres tipos estructurales se conocen como el tipo chelita modulada, las *fases*  $\beta - \beta'$  (paraeléctrica - ferroeléctrica) y la *fase*  $\gamma$  de expansión térmica negativa. El extraordinario polimorfismo en esta familia, que incluye más de diez estructuras cristalinas diferentes, se pone de manifiesto cuando se producen cambios de temperatura y presión desde condiciones ambiente hasta el punto de fusión (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979) y hasta la amorfización inducida por presión (Maczka *et al.*, 2012), respectivamente. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de fases propuesto por Brixner (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979) para los molibdatos y por Nassau *et al.*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Trimolibdatos y Trivolfosforatos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  3

(Nassau, Levinstein, and Loiacono, 1965) y Sumithra *et al.* (Sumithra and Umarji, 2004) para los volframatos, corroborado por el grupo de investigación CCDD.

**Estructuras tipo chelita.** La serie de compuestos  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv La - Dy$ ) cristalizan en dos tipos de estructuras en el grupo de las chelitas moduladas: La fase  $La_2(MoO_4)_3$  ( $M \equiv Mo, RE \equiv La - Nd$ ), con grupo espacial  $C2/c$  y  $Z = 12$  (Jeitschko, 1973) y la fase  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$  ( $M \equiv Mo, RE \equiv Sm - Dy$ ) con grupo espacial  $C2/c$  y  $Z = 4$  (Templeton and Zalkin, 1963). Mientras que los trivolfosforatos  $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv La - Dy$ ) sólo cristalizan en la fase  $\alpha$ . Las estructuras del tipo chelita modulada provienen de la estructura chelita  $CaWO_4$  (Zalkin and Templeton, 1964) al introducirse vacantes catiónicas en la posición de Ca, de forma que hay tres tetraedros  $MO_4$  por cada dos átomos RE. Así, la fórmula completa sería  $RE_2\Box(MO_4)_3$ , donde el símbolo  $\Box$  es la vacante. Las diferentes estructuras que se forman son debidas al diferente ordenamiento de las vacantes. La disposición de estructuras moduladas incommensurables dentro de este grupo se discutirá en este trabajo. También discutiremos las transiciones reversibles a la fase  $\beta$ , que se producen al aumentar la temperatura, tal y como se observa en el diagrama de fases de la figura 1.1. En el caso de los volframatos son posibles las transiciones reversibles a la fase  $\gamma$  al aumentar la temperatura y a medida que el radio iónico de la tierra rara disminuye (ver figura 1.1). No serán estudiadas en este trabajo.

**Fase paraeléctrica  $\beta$  y fase ferroeléctrica  $\beta'$ .** Los trimolibdatos  $RE_2(MoO_4)_3$  con  $RE \equiv Pr - Ho$ , e Y, pueden cristalizar en la fase  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  con grupo espacial  $Pba2$  y  $Z = 4$  (Jeitschko, 1972). Se trata de una fase con simetría polar que permite la aparición de una polarización espontánea, propia de los ferroeléctricos. Sin embargo, como describiremos en los capítulos, 4, 5 y 6 se trata de ferroeléctricos impropios y, a la vez, ferroelásticos. Además, al ser no centro-simétricos, desarrollan otras propiedades no lineales, por ejemplo, la generación de segundo armónico (Tolédano and Tolédano, 1987), que sigue vigente incluso en la fase paraeléctrica (paraelástica), denominada fase  $\beta$  con grupo espacial  $P4_2m$  y  $Z = 2$  (Jeitschko, 1972), al aumentar la temperatura. Además, a este grupo también pertenece la denominada fase  $\delta$  que se obtiene bajo presión (Maczka et al., 2012) y cuya estructura cristalina se desconoce. En el capítulo 4 discutiremos la posible aparición de esta fase. No existen trivolfosforatos con estas fases metaestables. Al aumentar la temperatura, para los trimolibdatos y volframatos de tierras raras de radio iónico menor, tiene lugar una transición reversible a la fase  $\gamma$  (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

35 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

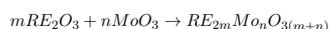
Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

**Fase  $\gamma$ .** Los compuestos  $RE_2(MO_4)_3$  con  $M \equiv W, Mo$  y  $RE \equiv Ho - Lu$ , Y poseen la estructura cristalina de la fase  $\gamma - Sc_2(WO_4)_3$  con grupo espacial  $Pbcn$  y  $Z = 4$  (Evans, Mary, and Sleight, 1998), que se caracteriza por tener expansión térmica negativa (NTE) y que está hidratada en condiciones ambiente. En nuestro trabajo no estamos interesados en esta fase, más bien queremos evitarla. Se ha detectado la transición  $\gamma - \beta$  en los molibdatos (González-Silgo et al., 2013). También se espera que los volframatos con fase  $\gamma$  a temperatura ambiente experimenten una transición a la fase  $\alpha$ , pero no tenemos constancia de que haya sido descrita.

**Fases no estequiométricas.** En general, se pueden preparar molibdatos y volframatos con diferentes estequiometrías, según la reacción química:



Los compuestos estudiados responden a la relación 1:3 (m:n). Sin embargo, durante el proceso de formación de estos compuestos, se han podido identificar otras fases con diferentes estequiometrías (1:2 en lo volframatos, 1:4, 1:5, 2:7, 3:10), mucho menos estudiadas y que da una idea de la complejidad que supone la identificación de fases durante la síntesis y los cambios de temperatura y presión y de la facilidad de que exista mucha controversia a la hora de trazar diagramas de fase. En el capítulo 2, identificaremos y estudiaremos la formación de estas fases que denominaremos intermedias en los molibdatos. En los siguientes capítulos se han detectado impurezas pertenecientes estas fases.

## 1.2 Motivaciones y Objetivos Generales

Esta diversidad estructural proporciona varias propiedades físicas de carácter no lineal asociadas a la estructura cristalina: ferroelectricidad (y propiedades relacionadas), generación de segundo armónico, expansión térmica negativa, etc . . . , y otras relacionadas con la conductividad iónica y electrónica y las propiedades catalíticas; con aplicaciones tecnológicas en diferentes campos. También hay que tener en cuenta, el interés por sus propiedades ópticas especialmente relacionadas con la luminiscencia de las tierras raras (Atuchin et al., 2014). Como ejemplos, se pueden destacar: la conducción por ion trivalente en molibdatos con estructura del  $\gamma - Sc_2(WO_4)_3$  (Imanaka et al., 1998), el fenómeno de *up conversion* en el  $La_2(MoO_4)_3$  codopado con erbio e iterbio (Yi et al., 2002) y la ferroelectricidad en molibdatos de Sm y Gd; donde se pueden escribir líneas por irradiación láser en superficies vítreas que tienen inmersos cristallitos de estos compuestos (Abe et al.,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

36 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

2005), el estudio de las propiedades mecánicas y térmicas de compuestos híbridos donde interviene el  $Y_2(MoO_4)_3$  (Sethi, Das, and Das, 2019).

Por otra parte, la formación de fases polimórficas estables con sus propiedades inherentes, está controlada por factores cinéticos. En este sentido, compuestos con la misma composición química pero obtenidos por diferentes métodos pueden variar significativamente su estructura cristalina y su rango de estabilidad térmica (a veces metaestables) o bajo presión. Hasta ahora, en la literatura, todavía no hay una opinión inequívoca sobre los tipos de estructuras cristalinas de los compuestos  $RE_2(MO_4)_3$  y las condiciones de su formación (Popov et al., 2021). Todo esto complica enormemente el estudio de la preparación y las transformaciones de fase en estos sistemas bajo temperatura y presión. Por lo tanto, a pesar del gran número de publicaciones relacionadas con estos compuestos, los trabajos sobre el estudio de métodos de síntesis de los molibdatos y volframatos de lantánidos, mecanismos estructurales de transición de fase, de sus propiedades fisicoquímicas correlacionadas con la estructura cristalina y las posibles aplicaciones de estos materiales sigue siendo muy relevante (Zheng et al., 2022).

Finalmente, se quiere destacar que la inducción de un estado básico polar es un tema intrigante en la física del estado sólido, la ciencia de los materiales y la química inorgánica, ya que la simetría polar proporciona una base única para diversas funcionalidades. El ejemplo más representativo es la ferroelectricidad, que presenta polarización espontánea conmutable, y otras propiedades relacionadas como la piroelectricidad, piezoelectricidad, respuestas ópticas no lineales que se aplican en las tecnologías más avanzadas. Adicionalmente, los materiales ferroeléctricos están surgiendo como posibles candidatos para: 1) convertir diversas formas de energía primaria del entorno (por ejemplo, la luz solar, la energía mecánica y la térmica) en energía secundaria (por ejemplo, la energía química), un campo eléctrico inducido por la polarización favorece la separación y transporte de cargas. 2) Su utilización como sensores inteligentes, al aprovechar el acoplamiento de múltiples propiedades, como la electromecánica, la electro-óptica y la mecano-óptica (Whatmore et al., 2021). En particular, en los denominados ferroeléctricos impropios la polarización surge a través de un acoplamiento con otro parámetro de orden primario, como una distorsión de la red cristalina no ferroeléctrica, un ordenamiento de la carga o ciertos ordenamientos de espín (Perez-Mato, Orobengoa, and Aroyo, 2010). El orden primario puede así coaccionar la polarización impropia hacia estados que se evitarían en los ferroeléctricos convencionales, permitiendo la aparición de propiedades funcionales exóticas, una cuestión de gran interés para el desarrollo de la electrónica de próxima generación

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

37 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

(Meier and Selbach, 2022).

Ante estas expectativas, el objetivo principal de esta tesis es seguir explorando la familia de volframatos y molibdatos polianiónicos y con gran polimorfismo y con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $RE \equiv$  lantánidos,  $Y$  y  $M \equiv Mo, W$ ). Se sintetizarán por reacción de estado sólido, fundamentalmente las fases y soluciones sólidas ferroeléctricas metaestables, buscando condiciones que permitan la obtención de fases puras, y se amplíe el rango de concentración de tierras raras. También se trabajarán otras fases relacionadas, en particular aquellas con estructura de chelita modulada, normalmente más estables y cuya estructura cristalina es muy diferente; no existe relaciones de simetría entre ellas. Se identificará la estructura cristalina de las fases que aparezcan a partir de la síntesis y la de aquellas fases sometidas a cambios de temperatura y presión. El refinamiento del perfil del patrón de difracción nos permitirá confirmar dichas fases y conocer la evolución de la celda cristalina en función de la presión y la temperatura. En los casos en que se pueda refinar o predecir teóricamente la estructura cristalina se profundizará en los mecanismos de transición. También se pretende caracterizar sus propiedades dieléctricas, mediante espectroscopía de impedancias, fundamentalmente asociadas a transiciones de fase estructural. Cuando se obtengan fases ferroeléctricas se visualizarán los ciclos de histéresis en pastillas de polvo cristalino. Correlacionaremos estas propiedades con la estructura cristalina, las transiciones de fase y otros efectos anómalos como la expansión térmica y la compresión negativas de algunos parámetros de red, muy frecuentes en este tipo de materiales, con armazones muy abiertos y flexibles, como ya se ha comentado.

### 1.3 Organización de la tesis

Este trabajo se presenta en la Universidad de La Laguna para cumplimentar los requisitos para optar al grado de Doctor en Astrofísica (Programa de Doctorado en Astrofísica por la Universidad de La Laguna. Escuela de Doctorado y Estudios de Posgrado). Se ha redactado de acuerdo con el Reglamento Oficial de esta Universidad. Dicho manuscrito se ha dividido en tres bloques, el primero ha consistido en una introducción general donde se ha presentado el estado del arte, los motivos y los objetivos de la investigación, justificándose el interés del tema. También se describirán y explicarán las técnicas experimentales más habituales y la metodología empleada para el análisis de los resultados de esta investigación, argumentando su elección y diferenciando aquellas que son producto de una colaboración directa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

38 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

El segundo bloque consta de cinco capítulos con formato de artículo científico, cada uno con su propia introducción, parte experimental, tratamiento de datos, discusión de los resultados y conclusiones. En relación con los tres primeros capítulos (2, 3 y 4), se parte de trimolibdatos y trivolfamatos ya sintetizados, se describe la síntesis de estado sólido realizada por el grupo de investigación, antes de comenzarse esta tesis doctoral como producto de la colaboración con otros investigadores. También se detallan las condiciones experimentales de la difracción de rayos X en condiciones no ambientales (bajo presión y cambios de temperatura) medida en sincrotrones de grandes instalaciones europeas. Estos experimentos que fueron aceptados como propuestas entre los años 2010 y 2015, son anteriores a la iniciación de este trabajo, aunque las medidas realizadas no se habían terminado de analizar por diversas razones. Debido a la baja calidad de los datos, propia de los experimentos realizados bajo presión y también por el requerimiento de obtener el máximo número de difractogramas al medir a diferentes temperaturas, no se ha podido refinar la estructura cristalina. Sin embargo, se han conseguido estudiar los mecanismos de su evolución *versus* la presión o la temperatura: anomalías estructurales, transiciones de fase, amorfización, descomposición, al representar los parámetros de la celda unidad refinados. Estos tres capítulos (2, 3 y 4) comparten la identificación y estudio de fases moduladas conmensurables e incommensurables, a pesar de la baja calidad de los patrones de difracción. En el capítulo 2 se hace un seguimiento monitorizado por termodifracción de la síntesis de estado sólido y las transiciones de fase de cuatro molibdatos de tierras raras con radios iónicos consecutivos ( $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ ). Se describen los mecanismos de transición reversible entre las fases con las estructuras  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$ ,  $La_2(MoO_4)_3$  y  $\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ , *a priori*, sin relaciones de simetría y cuya secuencia de fases en los ciclos de calentamiento y enfriamiento todavía presenta controversia. Además, durante la síntesis, se observó la aparición de varias fases mezcladas de molibdatos con otras estequiometrías que no se habían analizado en trabajos previos. El interés radica en que, como veremos, dichas fases también aparecen en síntesis incompletas y en procesos de descomposición bajo presión. En el capítulo 3 se presenta el estudio de toda la serie de trivolfamatos de tierras raras ( $RE_2(WO_4)_3$ ,  $RE \equiv La - Dy$ ) con fase  $\alpha$  bajo presión, se construye el diagrama de fases y se explican los mecanismos de transición y amorfización, incidiendo en el papel de las tierras raras y vacantes catiónicas. Los resultados se comparan con el comportamiento de otras familias muy estudiadas que tienen estructuras cristalinas relacionadas con las chelitas, entre ellos los trimolibdatos de tierras raras. En el capítulo 4 se estudia la evolución de la fase  $\beta'$  de tres compuestos  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv Eu, Ho$  y  $Tb$ ), también bajo presión, con resultados significativamente diferentes, dada su anómala amorfización a muy baja presión. El análisis de las transiciones de fase antes de su amorfización a partir

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

39 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

de los patrones de difracción y la identificación de las fases en las que se descompone es muy novedosa, a pesar de los numerosos estudios anteriores realizados en esta familia, en donde se esperaba una nueva fase (o fases) de alta presión denominada *fase  $\delta$*  (o fases relacionadas).

Los dos últimos capítulos (5 y 6) fueron desarrollados íntegramente para este trabajo, desde la síntesis de estado sólido de compuestos ferroeléctricos puros y soluciones sólidas, siguiendo por la caracterización estructural con difracción de rayos X, la caracterización térmica, y dieléctrica con un puente de impedancias y la visualización del ciclo de histéresis ferroeléctrico. Aunque la estructura cristalina es conocida, son muy pocos los estudios de sus propiedades dieléctricas y de la correlación con dicha estructura cristalina, que se pudo refinar para diferentes temperaturas y concentraciones de tierra rara, en el caso de las soluciones sólidas. Tal y como explicaremos, no se siguió un refinamiento convencional de las posiciones atómicas, sino de las amplitudes de los modos de simetría involucrados en la transición paraeléctrica-ferroeléctrica. Para conseguir mejores correlaciones entre las medidas dieléctricas y la evolución de la estructura cristalina se utilizó el modelo de "Respuesta Dieléctrica Universal" (Jonscher, 1983). En cuanto a la caracterización ferroeléctrica, no tenemos constancia de que se hayan visualizado anteriormente ciclos de histéresis en pastillas policristalinas de esta familia, por tratarse de ferroeléctricos impropios. En el capítulo 5, se realiza la síntesis, caracterización estructural, dieléctrica y ferroeléctrica de la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  ( $x = 0.75, 1, 1.25$ ). Se parte de los molibdatos extremos en lugar de los óxidos con el fin de ampliar el rango de concentraciones  $x$  para las que la fase ferroeléctrica es estable. En este caso no se pudo estudiar la dependencia térmica de la estructura cristalina antes y después de la transición de fase porque se hubiera alargado mucho el trabajo. Sin embargo, se completó el estudio de la transición de fase con medidas de la fotoluminiscencia del  $Er^{3+}$  para corroborar las temperaturas de transición, no detectadas mediante técnicas de análisis térmico (DSC). En el capítulo 6 se estudia la estructura y propiedades dieléctricas y la ferroelectricidad del  $Y_2(MoO_4)_3$ . La obtención de la fase ferroeléctrica de este compuesto fue complicada; la síntesis por reacción de estado sólido de la fase pura sin estar mezclada con la *fase  $\gamma$*  no suele conseguirse. Cabe destacar que en los intentos de síntesis que se realizaron aparecieron, por primera vez, fases de molibdatos no estequiométricos que ayudaron a identificar estas fases en los compuestos trabajados en los capítulos 2 y 4, cuya investigación había sido prácticamente abandonada durante varios años. También se pudo analizar la evolución de las estructuras cristalinas con la temperatura y correlacionarla con el comportamiento dieléctrico y ferroeléctrico. En la figura 1.2 se muestra el difractograma de una de las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

40 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Justificación de la metodología seguida

9

mezclas de fases completamente identificadas y obtenida cuando se intentaba sintetizar la fase  $\beta'$  del molibdato de itrio. Se trata de síntesis intermedias que nunca se muestran cuando se redacta un trabajo para publicar.

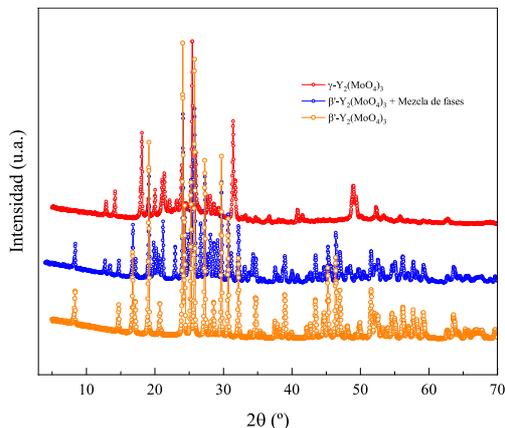


Figura 1.2: Difractogramas de las fases  $\beta'$  pura (naranja),  $\beta'$  más mezclas de fases y fase  $\gamma$  para una muestra de  $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Finalmente, en el tercer bloque se presentan las conclusiones más relevantes de dicho trabajo. Dado que cada capítulo incluye sus propias conclusiones, también aprovechamos para relacionarlas. Además, se hacen algunas consideraciones sobre los artículos publicados o que están en trámite para publicar. Por último, se explican algunas expectativas de trabajo futuro muy vinculadas a los resultados conseguidos.

#### 1.4 Justificación de la metodología seguida

En esta sección explicaremos, con aportaciones justificativas, las principales técnicas experimentales empleadas en esta tesis, así como los métodos que se han utilizado para el análisis/tratamiento de datos que éstas proporcionan.

La reacción en estado sólido o método cerámico (Figura 1.3) tiene la ventaja de su simplicidad para obtener una gran cantidad de fases en poco tiempo y su uso es esencial en la preparación de óxidos mixtos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

41 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

10 Justificación de la metodología seguida

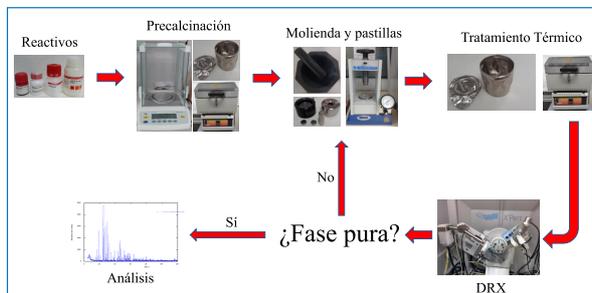


Figura 1.3: Procedimiento experimental de la reacción en estado sólido.

Aunque presenta las desventajas de la falta de homogeneidad en las muestras obtenidas y que se requieren temperaturas elevadas (Šesták and Berggren, 1971). Para este trabajo se prepararon sólidos policristalinos por reacción directa de los reactivos: óxidos de partida  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$ , a elevadas temperaturas y durante un tiempo de calentamiento relativamente largo. De esta forma se permite la difusión de los reactivos dando lugar a la formación del compuesto monofásico deseado. Deben someterse a un proceso de precalcinación para inmediatamente pesar las cantidades estequiométricas necesarias [ $RE_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow RE_2(MoO_4)_3$ ] y mezclarlas convenientemente. Esta mezcla de los polvos precalcinados se realizó en un mortero de ágata que, tras una molienda de una hora y media, se compactaron, vía una prensa hidráulica, en pastillas de 13 mm de diámetro con espesores en el entorno de 1 mm, aplicando una presión de 230 y 390 MPa, dependiendo del compuesto. A continuación, se realizan tratamientos térmicos con un horno de resistencia, colocando las pastillas dentro de un crisol de platino. Las diferentes presiones a las que se someten las pastillas, la necesidad de moliendas intermedias, temperaturas alcanzadas, tiempo de estabilización, rampas de calentamiento-enfriamiento y segundos tratamientos térmicos; condicionan la formación de fases puras, incluyendo fases metaestables (a veces deseadas) y varían según el material que se prepare.

La síntesis de los volfratos que aparecen en el capítulo 3 y los análisis de rutina, entre ellos la difracción de rayos X, fue realizada en el Departamento de Química Inorgánica y en los Centros Científicos y Tecnológicos CCYTUB de la Universidad de Barcelona, gracias a la colaboración de la Profesora Lourdes Mestres y del Dr. Xavier Vendrell.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

42 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

**Difracción de rayos X.** Una vez terminados los tratamientos térmicos, se realiza un análisis mediante difracción de rayos X en polvo (material policristalino) sobre una pastilla seleccionada para confirmar su fase estructural y pureza. Si la muestra no tiene la fase buscada, habrá que repetir el proceso, comenzando por volver a realizar la mezcla. La difracción es la técnica más adecuada para la identificación de fases cristalinas en una muestra en polvo. La radiación X, que tiene longitudes de onda  $\lambda$  con dimensiones similares a las distancias entre los átomos que forman la red cristalina, incide en la muestra (con vector de onda  $k$  siendo alterada por ella (con vector de onda  $k'$ ) y formándose un patrón de difracción acorde con la periodicidad y simetría de la red. Esta es la razón por la que cada fase cristalina tendrá su propio patrón. En un experimento de difracción de polvo, se obtiene una representación en 1D de la intensidad difractada frente al ángulo de difracción. El también denominado difractograma consiste en una distribución angular de picos con diferente intensidad  $I(2\theta)$  cuya posición angular  $2\theta$  responde a la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ , con  $n = n^{\circ}$  entero,  $\lambda =$  longitud de onda incidente y  $d =$  espaciado de los planos de átomos que se definen en la red cristalina (planos cristalográficos). Resulta conveniente trabajar con la red recíproca cuyos puntos reticulares vienen dados por tres números enteros  $(hkl)$  denominados índices de Miller (*CSIC - Crystallography 2022*) y que definen los planos cristalográficos de la red directa. Entonces, los vectores de la red recíproca se expresan como:  $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ , y su módulo corresponde a  $|\mathbf{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ . En la figura 1.4 se esquematiza la condición de Laue:  $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{H}$  de forma que los vectores de onda incidente  $\mathbf{k}$ , difractado  $\mathbf{k}'$  y el vector de la red recíproca  $\mathbf{H}$ , forman un ángulo isósceles de forma que los rayos X se “reflejan” en los planos de difracción. Entonces se puede deducir la ley de Bragg, que también se representa debajo, donde se observa cómo la diferencia de caminos ópticos debe ser un múltiplo de la longitud de onda para que haya difracción.

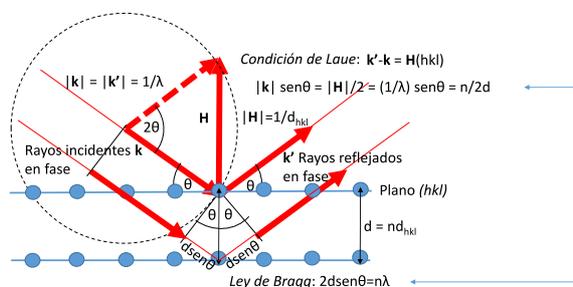


Figura 1.4: Geometría utilizada para la derivación simplificada de la ley de Bragg.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

La intensidad total del haz de rayos X difractados está relacionada con la dispersión coherente debida a las nubes electrónicas que rodean a los átomos de la muestra, modificadas por factores de polarización y absorción, mientras que la dispersión incoherente está incluida en el fondo (*background*). En el caso de los elementos químicos que constituyen las muestras a estudiar, como el oxígeno, molibdeno, volframio y los lantánidos, los bordes de absorción de los rayos X no se encuentran en el rango de la energía utilizada para los experimentos de difracción. En el caso de los rayos X se tiene la dificultad de que el factor de forma atómico  $f(\mathbf{Q})$ , que se define como la transformada de Fourier de la distribución de los electrones de cada átomo, disminuye al aumentar el ángulo de dispersión (o el momento de transferencia  $\mathbf{Q}$ ). Esto supone un inconveniente, unido al hecho de que los átomos más ligeros (por ejemplo, el O) son malos dispersores frente a los átomos más pesados. Normalmente se acepta que la difracción de neutrones es más conveniente porque provee de parámetros estructurales más precisos para estudios en compuestos policristalinos, donde se mezclan átomos ligeros y pesados, porque la intensidad de dispersión es independiente del ángulo y del número atómico. En nuestro caso, los coeficientes de absorción de neutrones son extremadamente grandes para el Sm, Eu y Gd y no hacen recomendable utilizar este tipo de radiación si queremos estudiar familias completas de compuestos (Goldberger and Seitz, 1947).

Asimismo, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  está relacionada con la disposición de los átomos en un cristal [ $\mathbf{r}$  es el vector de la posición del átomo con coordenadas  $(xyz)$ ], al repetirse periódicamente, puede representarse mediante una serie de Fourier cuyos coeficientes se conocen como factores de estructura  $F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$ , (donde  $\mathbf{H} = \mathbf{Q}$  y  $f_j$  es el factor atómico de forma del átomo  $j$ ) que es proporcional a la amplitud de la onda dispersada por un plano  $(hkl)$  del cristal. Normalmente solo se puede medir la intensidad de la onda dispersada  $I(\mathbf{H}) \sim |F(\mathbf{H})|^2$ , con lo que a partir de las intensidades de los picos de difracción se obtiene información sobre su estructura cristalina (Ashcroft and N. W., 1976).

En un difractograma, el perfil de los picos de difracción se ve afectado por dos tipos de imperfecciones estructurales (Langford and Louër, 1996): 1) el tamaño finito de los dominios o del grano en el que la difracción es coherente, por lo que el ensanchamiento de la línea es constante; las observaciones empíricas muestran que este ensanchamiento tiene naturaleza lorentziana. 2) Microdeformaciones de la estructura cristalina que surgen cuando el tamaño de la celda unitaria no es idéntico para cada una de ellas y están causadas por defectos, átomos intersticiales o dislocaciones; esto dará lugar a un ensanchamiento

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

44 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Justificación de la metodología seguida 13

de los picos dependiente del orden de la reflexión que suele ser de naturaleza gaussiana. Para modelizar el perfil de difracción se utiliza la función modificada pseudo-Voigt (combinación lineal de una función gaussiana y una lorentziana) de Thompson-Cox-Hastings con asimetría de divergencia axial (Thompson, Cox, and Hastings, 1987).

Para caracterizar los compuestos con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  se ha hecho uso de los difractómetros del Servicio Integrado de Rayos X (SIDIX) perteneciente al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (*Servicio Integrado de Rayos X (SIDIX) 2022*). Se midieron patrones de difracción de rutina (difractómetro PANalytical X'Pert) para corroborar si se había obtenido la fase buscada. También se han hecho medidas con mayor resolución para poder refinar parámetros de celda, el perfil de los picos y la estructura cristalina (difractómetro PANalytical X'Pert Pro). Las geometrías de ambos difractómetros es de reflexión o tipo Bragg-Brentano por lo que no se realizan correcciones de absorción. También se realizaron medidas a diferentes temperaturas utilizando las cámaras *Anton Paar HTK-200* y *HTK-450* del mismo servicio. Además, se analizaron difractogramas disponibles gracias a los experimentos de difracción realizados con **radiación sincrotrón** en las grandes instalaciones: DIAMOND (Oxford, Reino Unido.) (*Diamond Light Source 2022*), ALBA (Barcelona, España) (*ALBA 2022*) y ESRF (Grenoble, Francia) (*European Synchrotron Radiation Facility 2022*). La radiación sincrotrón presenta muchas ventajas cuando se trabaja en condiciones no ambientales. Al ser muy brillante, permite realizar experimentos con mucha resolución y/o mucho más rápidos, asimismo se puede adaptar la longitud de onda de radiación según los requerimientos del experimento (*BM25 - Spline - The Spanish CRG Beamline 2022*). Por ejemplo, fue posible hacer un seguimiento monitorizado de una reacción de estado sólido con una rampa de temperatura similar a las utilizadas en la síntesis de laboratorio. Por otra parte, conseguir longitudes de onda más cortas es esencial en los experimentos de alta presión, donde la celda de yunque de diamante impide medir rangos angulares amplios (*Celda de yunque de Diamante (DAC) 2022*). Las condiciones experimentales se han descrito en los correspondientes capítulos. No hemos considerado necesario introducir los fundamentos de la radiación sincrotrón o la descripción del funcionamiento de las celdas de presión.

Hemos introducido el análisis de difractogramas obtenidos bajo alta presión porque esta variable termodinámica actúa como una sonda que libera las inestabilidades de la red cristalina, las transiciones de fase e incluso los mecanismos de amorfización. Se trata de una herramienta fundamental para producir nuevas fases y materiales emergentes con propiedades adaptadas. Dicha presión afecta directamente a las distancias interatómicas,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

45 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

14 Justificación de la metodología seguida

mientras que la temperatura induce cambios en las interacciones anarmónicas fonón-fonón; por lo que, la competencia entre las fuerzas de largo y corto alcance sólo pueden entenderse mejor gracias a los estudios bajo presión (Maczka et al., 2012). Asimismo, el seguimiento de la evolución de la estructura cristalina bajo presión durante las transiciones de fase y en los procesos de amorización puede resultar ser más fácil de estudiar que el estudio de su dependencia térmica y puede dar luz sobre los mecanismos de transición que ocurren en los procesos térmicos (Richet and Gillet, 1997). En este trabajo, hemos sometido a presión y a cambios de temperatura a la fase ferroeléctrica con la estructura  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$ , para entender mejor la dependencia de las temperaturas de transición con el radio iónico del elemento lantánido (presión química). También, los estudios bajo presión en volframatos con la fase  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$ , nos ha ayudado a entender los procesos de formación de fases incommensurables cuando las diferentes estructuras de tipo chelita modulada en molibdatos triples son sometidas a tratamientos térmicos bruscos.

El primer análisis de un difractograma consiste en **identificar las fases**, al comparar el patrón de difracción de polvo obtenido en el laboratorio con el patrón simulado a partir de estructuras cristalinas disponibles en bases de datos cristalográficas. En nuestro caso se utilizó la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 2022)*. En algunas ocasiones es suficiente conocer la celda unidad con la que se determinan las posiciones de los picos. En particular, hubo que identificar fases moduladas conmensurables e incommensurables con estructuras derivadas de la chelita, que normalmente no fueron simuladas a partir de una estructura teórica. El patrón de difracción de una estructura modulada consiste en unas reflexiones principales que corresponden a la estructura promedio y una serie de reflexiones denominadas satélite. Así, cualquier punto de la red recíproca viene dado por un vector  $\mathbf{H}$  definido de la siguiente forma:  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + kb^* + lc^* + m\mathbf{q}^*$ , con  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ , de forma que al vector  $\mathbf{q}$  lo denominaremos vector de modulación. En nuestro caso, los vectores de modulación tienen componentes en las direcciones perpendiculares al eje tetragonal de la estructura chelita (Arakcheeva and Chapuis, 2008).

A la hora de caracterizar compuestos que tienen la misma estructura cristalina y distinta composición química en condiciones no ambientales, se utiliza el **método Rietveld** que refina por mínimos cuadrados los parámetros estructurales (celda unitaria y posiciones atómicas) y el perfil con los patrones de difracción de las muestras estudiadas. McGuster et al. (McCusker et al., 1999) publicaron un conjunto de directrices generales para el refinamiento de estructuras mediante el método Rietveld, describiendo también la mejor forma de recoger buenos datos utilizando distintas fuentes de radiación. Se parte

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

46 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

del cálculo de las posiciones de los picos conocidas los parámetros de celda unidad y de la intensidad calculada  $I_c$  a partir de las posiciones atómicas  $I_c(\mathbf{H}) = Km_{\mathbf{H}}Lp_{\mathbf{H}}|F_{\mathbf{H}}|^2$ . Junto con el factor de estructura  $F(\mathbf{H})$ , existen otros parámetros, que se pueden refinar, relacionados con las muestras y la geometría que afectan a la intensidad como el factor de escala  $K$ , la multiplicidad de cada reflexión  $m(\mathbf{H})$ , y el factor de polarización y de Lorentz  $Lp(\mathbf{H})$ . En nuestro caso todos estos parámetros se refinaron agrupados en un único factor de escala.

En el caso de las medidas bajo presión, el rango angular es muy pequeño por las limitaciones de la celda de presión, se pierde mucha información y no se pueden refinar parámetros estructurales. Además, en las medidas de rutina y cuando se prima tomar muchos difractogramas en poco tiempo, se pierde mucha resolución. Entonces se recurre al refinamiento por el **método Le Bail** (Le Bail, 2005) para comprobar que se ha hecho una correcta identificación de fases y que no quedan picos por asignar, incluyendo los picos satélites de las fases moduladas. En este caso sólo se necesita la celda unidad y los parámetros de perfil, estimados inicialmente, para arrancar un proceso iterativo con el que se consigue refinar, además de los parámetros de celda, el perfil completo sin necesidad de conocer las posiciones atómicas:

$$I_c^{n+1}(\mathbf{H}) = \sum_i I_c^n(\mathbf{H})\Omega(2\theta_i) \cdot \begin{bmatrix} y_0^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i) \\ y_c^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i) \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

donde  $I_c^n(\mathbf{H})$  y  $I_c^{(n+1)}(\mathbf{H})$  son las intensidades calculadas en el ciclo  $n$  y  $n+1$  respectivamente,  $\Omega(2\theta_i)$  la función de perfil e  $y_0^n(2\theta_i)$ ,  $y_c^n(2\theta_i)$  e  $y_b^n(2\theta_i)$  corresponden a los valores de la intensidad observada, calculada y del *background* respectivamente en el ciclo  $n$ . De esta forma disminuye drásticamente el número de parámetros para refinar y no es necesario disponer de difractogramas con la resolución que requiere el método de Rietveld.

El análisis del fondo o *background* durante la etapa final de cualquier tipo de refinamiento puede darnos pistas sobre la aparición de fases amorfas, dispersión difusa o la existencia de un ordenamiento local en la estructura. La intensidad del *background* puede considerarse vía interpolación lineal entre puntos en la base del difractograma (con un rango angular corto) o refinando con polinomios (con rangos angulares suficientemente amplios para que visualice el comportamiento asintótico horizontal hacia ángulos grandes). Para el caso del fondo modulado, los polinomios que dan mejores resultados son los polinomios de Chebyshev (Ruben et al., 2010).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Para ambos refinamientos Le Bail o Rietveld, los parámetros que definen el modelo se refinan hasta alcanzar la convergencia cuando  $S$  sea mínimo, siendo  $S = \sum_{i=1}^N [y_0(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2$ , donde  $N$  es el número total de puntos del difractograma,  $y_0$  son los valores observados e  $y_c$  los calculados. Para estimar la calidad de los refinamientos se utilizan una serie de factores de acuerdo convencionales: factores  $R$  del perfil  $R_p$ , del perfil ponderado  $R_{wp}$ , esperado  $R_{exp}$ , la bondad del ajuste  $\chi^2$  y los factores  $R$  de las intensidades integradas  $R_{Bragg}$  y de los factores de estructura  $R_F$  (Young and Young, 1995). Teniendo en cuenta los valores obtenidos de  $R$  y las desviaciones estándares se puede valorar la calidad de los ajustes, además de acudir a la inspección visual.

Se ha elegido la suite de **Fullprof** (Rodríguez-Carvajal, 1993) que está formada por un conjunto de programas cristalográficos (FullProf, WinPLOT, EdPCR, FPStudio, etc.) para visualizar los difractogramas, simular difractogramas teóricos, analizar las estructuras cristalinas, además de realizar los refinamientos. Cabe destacar que el programa FullProf dispone de una herramienta que refina las amplitudes de los desplazamientos atómicos con respecto a una estructura más simétrica relacionada, que se determinan a partir de un análisis de modos de simetría. Dicho análisis lo realizamos con el programa **AMPLIMODES** (Orobengoa et al., 2009) que se encuentra en el Servidor Cristalográfico de Bilbao (Aroyo et al., 2006). El programa determina la distorsión estructural entre dos fases de alta y baja simetría (debe haber relación grupo-subgrupo) y calcula los modos de simetría (amplitudes y vectores de polarización) que son compatibles con la ruptura de la simetría que las diferencia. Entonces, el programa Fullprof refina estas amplitudes en lugar de las posiciones atómicas de la fase menos simétrica. Se trata de un método que tiene la ventaja de disminuir el número de parámetros de refinamiento de un modo jerárquico, es decir, podemos dejar de refinar aquellas amplitudes que prácticamente no se modifican respecto de las que están más implicadas en la transformación de fase. En nuestro caso se ha utilizado esta herramienta para refinar las fases ferroeléctricas del  $Y_2(MoO_4)_3$  y de las soluciones sólidas  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  a partir de las correspondientes fases paraeléctricas, para restringir el número de parámetros ya que el refinamiento de las posiciones de los oxígenos no suele dar buenos resultados cuando se mide difracción de rayos X en polvo convencionalmente. También se utilizó AMPLIMODES para simular una supercelda del  $La_2(WO_4)_3$  generada a partir de la fase  $\alpha$  con un vector de propagación  $q = a^*/3$  (Figura 1.5). En la Fig. 1.5a se muestra una simulación dado el modelo estructural de la Figura 1.6 y en la Fig. 1.5b, se muestra el refinamiento Le Bail de esta fase modulada que aparece bajo presión (6.45 GPa). En la Figura 1.6 se dibuja la estructura de dicha supercelda en la que se marcan con flechas negras los desplazamientos generados con AMPLIMODES para

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

48 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

los átomos de wolframio, ya que los posibles desplazamientos de los átomos de oxígeno no aportaban muchos cambios en las intensidades de los picos, y los desplazamientos del La daban lugar a modificaciones de la intensidad más difíciles de comparar con los difractogramas experimentales. Los detalles de este refinamiento se explican en los capítulos 5 y 6.

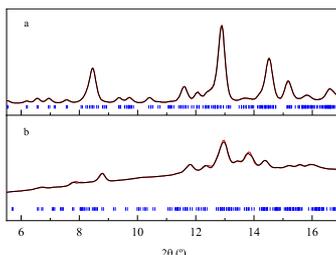


Figura 1.5: (a) Superred de  $La_2(WO_4)_3$  obtenida a partir de los resultados teóricos y generando desplazamientos para los átomos W1 con el software AMPLIMODOS. (b) Refinamiento Le Bail de los datos experimentales para la superred dada por un vector de propagación  $q = a^*/3$ .

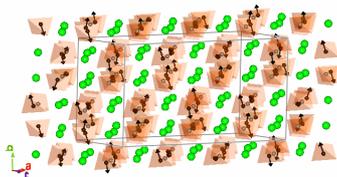


Figura 1.6: Vista de la Superred ( $a_{SL} = 3a, b_{SL} = b, c_{SL} = c$ ) y los desplazamientos, marcados con flechas, de los átomos W menos simétricos generados por el software AMPLIMODOS (Orbengoa et al., 2009)].

Asimismo, el programa Fullprof permite el refinamiento Le Bail de las celdas unidad de estructuras moduladas dados los vectores de modulación de partida  $q$ . Sin embargo, no está implementado el refinamiento Rietveld de los parámetros estructurales de una estructura modulada no magnética. El programa JANA2006 es el único que lo permite (Petríček, Dušek, and Palatinus, 2014). Se ha utilizado dicho programa para simular fases moduladas commensurables e incommensurables, sin realizar refinamientos, para fundamentar nuestra discusión sobre la posibilidad de que se formen fases incommensurables al aplicar alta presión o calentamientos y enfriamientos bruscos en las fases tipo chelitas moduladas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Finalmente, en lo que se refiere a la comparación de las diferentes fases cristalinas obtenidas según el radio iónico del lantánido, temperatura o presión, se analizaron los resultados de los cálculos a partir de la “Teoría del Funcional de la Densidad” (Hohenberg and Kohn, 1964) que realizaron el Profesor Andrés Mujica y el Dr. Javier López Solano, utilizando el paquete de simulación VASP (Kresse and Furthmüller, 1996; Kresse and Joubert, 1999). Este tipo de cálculos suele utilizarse para estudiar la estabilidad estructural entorno al volumen de equilibrio, partiendo de las posiciones atómicas conocidas de las diferentes fases cristalinas en condiciones ambientales y se implementa modificando el volumen de la celda cristalina. Hay que tener en cuenta que en el formalismo DFT la presión teórica,  $P(V)$ , al igual que otras derivadas de la energía, se obtienen a partir de la energía calculada (Mujica et al., 2003). Estos cálculos son imprescindibles a la hora de interpretar los resultados de experimentos bajo presión donde se pierde mucha resolución. Por otra parte, la ecuación de estado  $P = P(V)$  más utilizada para calcular y comparar el módulo de volumen en experimentos de alta presión y con los valores teóricos, es la **ecuación de Birch-Murnaghan** (Birch, 1947). Esta ecuación se obtiene a partir de la expansión de la energía libre de Helmholtz  $F$  en potencias del coeficiente de deformación euleriano  $\varepsilon = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \right]$ ,  $F = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + \dots$ . Expandiendo hasta el orden tres e imponiendo las condiciones de contorno en  $P = 0$ ,  $B = B_0$  y para  $\varepsilon = 0$ ,  $a_1 = 0$ ; se obtiene la ecuación de **Birch-Murnaghan de tercer orden**:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1.2)$$

donde:  $B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,V=V_0}$  y  $B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{T,V=V_0}$ . La ecuación de segundo orden se obtiene cuando  $B'_0 = 4$ .

Estos cálculos y ajustes se utilizaron para estudiar la estabilidad de la *fase*  $\alpha$  en la familia de compuestos  $RE_2(WO_4)_3$  con  $RE \equiv La - Dy$  y de la *fase*  $\beta'$  en los compuestos  $RE_2(MoO_4)_3$  con  $RE \equiv Eu, Tb$  y  $Ho$  y las soluciones sólidas  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  con  $x = 1$ . Algunos detalles relacionados con los cálculos teóricos se explican en el capítulo 3. En los capítulos 4 y 5 se cuenta con un cálculo teórico previo.

La **espectroscopía dieléctrica**, a veces llamada espectroscopía de impedancia, es una herramienta fundamental para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales (Macdonald and Johnson, 2005). En nuestro caso también se utiliza para caracterizar las transiciones de fase estructurales, particularmente las transiciones paraeléctricas-ferroeléctricas. La espectroscopia dieléctrica trata de obtener la respuesta de los materiales

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Justificación de la metodología seguida 19

cuando se les aplica un campo eléctrico variable con el tiempo. Esta respuesta se expresa en términos de una magnitud macroscópica, la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ), a través de la relación constitutiva

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (1.3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío y  $\vec{D}$ ,  $\vec{P}$  y  $\vec{E}$  son los vectores desplazamiento eléctrico, polarización y campo eléctrico aplicado, respectivamente. De las dos contribuciones al desplazamiento eléctrico, la asociada al material es consecuencia de la polarización del dieléctrico y contiene la respuesta del mismo, que será diferente según los mecanismos de polarización que intervienen dependiendo del campo eléctrico aplicado.

Si el campo eléctrico aplicado es armónico ( $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ ) la ecuación 1.4 puede ser expresada:

$$\vec{D}(\omega, t) = \epsilon^*(\omega) \vec{E}(\omega, t) \quad (1.4)$$

donde  $\epsilon^*$ , la permitividad dieléctrica compleja, es función de la frecuencia  $\omega$  del campo aplicado, debido a los diferentes tiempos de respuestas de los citados mecanismos de polarización. La permitividad dieléctrica compleja viene dada por  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ , donde  $\epsilon'(\omega)$  es su parte real, relacionada con la energía almacenada en el medio y  $\epsilon''(\omega)$ , la parte imaginaria, representa la energía total absorbida o disipada en el material dieléctrico.

En la figura 1.7 se presenta una curva de dispersión típica de la permitividad dieléctrica de un material, donde se muestran los diferentes efectos microscópicos que se pueden presentar tales como relajación iónica, relajación dipolar, los cuales se manifiestan cuando la frecuencia del campo aplicado  $\omega$  es inferior al GHz y; resonancias electrónicas y atómicas a frecuencias más altas.

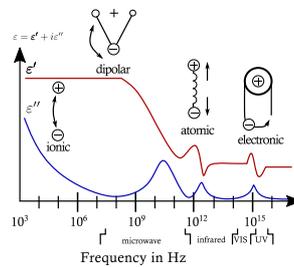


Figura 1.7: Curva de dispersión de la permitividad dieléctrica compleja. Se muestran diferentes procesos de relajación y de resonancia que se pueden presentar en un material cuando se le aplica un campo eléctrico alterno (Li et al., 2019).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

51 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Fecha 07/03/2023 12:31:11

Otros de los parámetros utilizados en la caracterización de la respuesta dieléctrica, bajo campos eléctricos armónicos, es la conductividad eléctrica. Dado que, en nuestro caso, el material a caracterizar es colocado entre las placas de un condensador, el vector densidad de corriente total, teniendo en cuenta la ecuación 1.4, se puede expresar como:

$$\vec{J} = \sigma_{dc}\vec{E} + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} = (\sigma_{dc} + i\omega\epsilon^*)\vec{E} \quad (1.5)$$

donde el primer término representa la densidad de corriente de conducción, siendo  $\sigma_{dc}$  la conductividad del material (*conductividad en corriente continua*), la cual es independiente de la frecuencia del campo eléctrico aplicado; y el segundo, representa la densidad de corriente de desplazamiento. La introducción de la conductividad compleja como  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ , permite reescribir la ecuación 1.5 como  $\vec{J} = (\sigma_{dc} + i\omega\epsilon^*)\vec{E} = \sigma^*\vec{E}$ , de donde se puede deducir que la parte real de la conductividad total viene dada por  $\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \omega\epsilon''(\omega)$ , lo que conlleva a poder expresar la permitividad dieléctrica compleja de la siguiente forma:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\frac{\sigma'(\omega)}{\omega} \quad (1.6)$$

Luego, de acuerdo con la ecuación 1.6, la respuesta dieléctrica de un material puede ser analizada conociendo el comportamiento de la parte real tanto de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon'$ ) como de la conductividad eléctrica compleja ( $\sigma'$ ) en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado y de la temperatura. Estos análisis son muy sensibles, por ejemplo, a los cambios térmicos de la estructura cristalina ya que producen cambios en los momentos dipolares iónicos y moleculares que se pueden reflejar en la dependencia de la permitividad y/o conductividad con la temperatura.

El análisis de los espectros conductividad  $\sigma'(\omega)$  se lleva a cabo mediante el modelo de **Respuesta Dieléctrica Universal** (Jonscher, 1983). Este modelo que ha sido utilizado muy satisfactoriamente en muchos tipos de materiales y se basa en la siguiente ley exponencial para la parte real de la conductividad:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (1.7)$$

donde  $\sigma_{dc}$  es la conductividad *dc*, A es una constante que depende de la temperatura,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi\nu$ ), y s es un exponente con valores entre 0 y 1. Sin embargo, en nuestros análisis se ha utilizado la siguiente ecuación, la cual es una versión ligeramente

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Justificación de la metodología seguida 21

diferente de la ecuación 1.7 (Guzmán-Afonso et al., 2011b):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \cos\left(\frac{s\pi}{2}\right) \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^s \right] \quad (1.8)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia en la que se produce el cambio de pendiente en la componente real de la conductividad compleja. Del ajuste de nuestros espectros de conductividad, tomados a diferentes temperaturas, a la ecuación 1.8 se obtendrán la dependencia térmica de los parámetros ( $\sigma_{dc}$ ,  $\omega_p$ ,  $y$   $s$ ). Esta información puede contribuir, también, a detectar temperaturas de transición alrededor de una transición de fase, determinación de energías de activación asociados a diferentes mecanismos de transporte eléctrico, etc.

La determinación experimental de los citados parámetros, dado que la caracterización dieléctrica de los materiales objetos de estudio se realiza en el rango de baja frecuencias ( $< 10MHz$ ), se fundamenta en la medida de la impedancia compleja  $Z^*(\omega)$  de un condensador de placas planas paralelas, que contiene el material dieléctrico a estudiar, bajo la aplicación de un voltaje alterno de frecuencia variable ( $\omega$ ), a través de la siguiente relación:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{t}{i\omega Z^*(\omega) \varepsilon_0 A_e} \quad (1.9)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica en el vacío,  $A_e$  representan el área de los electrodos depositados sobre la muestra y  $t$  el espesor de la muestra.

Para la realización de las medidas se dispone de un analizador de impedancias HP 4192A LF, situado en el *Laboratorio de Baja Frecuencia de la Facultad de Ciencias: Sección de Física de la ULL*. Dicho equipo está conectado a una celda que simula un condensador de placas plano-paralelas, lugar en el que se coloca la muestra. La celda, se introduce en el interior de un horno para así poder realizar las medidas en función de la temperatura (ciclo de calentamiento-enfriamiento). Cada medida de temperatura debe ser convenientemente distanciada y el analizador efectúa un barrido logarítmico en frecuencia desde 5 Hz a 13 MHz pudiendo aplicar un voltaje alterno pico a pico de hasta 1.1 V. El sistema permite operar en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 900 K (Figura 1.8).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

53 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Figura 1.8: Diagrama de la celda de medida (izquierda) utilizada en el montaje experimental (derecha) para analizar una muestra por espectroscopía de impedancia a altas temperaturas

Se muestra, a modo de ejemplo, la dependencia de  $\epsilon'$  con la temperatura para una muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$  a distintas frecuencias (Figura 1.9) y la dependencia de  $\sigma'$  en el rango de frecuencias comprendido entre 1 kHz y 1 MHz a diferentes temperaturas para una muestra de  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . (Figura 1.9).

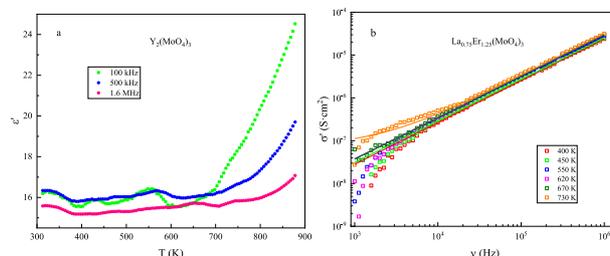


Figura 1.9: (a) Parte real de la permitividad dieléctrica frente a la temperatura para varias frecuencias para una muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$ . (b) Ajuste de la parte real de la conductividad a la ec. 1.8 para una muestra de  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  para seis temperaturas comprendidas entre 400 y 730 K.

La visualización de los **ciclos de histéresis ferroeléctricos** es la forma irrefutable de comprobar que un material es ferroeléctrico (Schulze, 1963). La aparición de la histéresis ferroeléctrica en estos compuestos permite que tengan una polarización remanente en ausencia del campo eléctrico externo aplicado (E), entonces, la polarización (P) no es función lineal del campo, al igual que la permitividad dieléctrica. Normalmente se forman dominios con orientaciones diferentes para la polarización que se contrarrestan y el material presenta una polarización nula. Al aplicar el campo eléctrico la polarización inducida en estos dominios se orienta en la dirección del campo. El aumento de dicho campo incrementa la polarización de los dominios hasta que se llega a un valor máximo

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

(polarización de saturación,  $P_s$ ) con la misma orientación en todos los dominios. Si disminuimos la intensidad del campo hasta llegar a cero el material retiene gran parte de la polarización inducida (polarización remanente,  $P_r$ ). Si continuamos disminuyendo el campo eléctrico, por aumento del valor absoluto, pero en sentido opuesto al marcado en las situaciones anteriores, se produce una anulación del momento dipolar total para un campo “negativo” determinado campo coercitivo,  $E_c$ . En este caso, los dominios retornan a una orientación tal que la contribución de cada uno anula el momento dipolar total del material. Por tanto, los parámetros que definen la calidad de un ferroeléctrico a partir del ciclo son las polarizaciones de saturación y remanente, el campo coercitivo y el área contenida en el ciclo de histéresis. Este último, nos advierte de la energía necesaria para la polarización y cambio de la orientación de los dipolos. En el caso de los ferroeléctricos impropios, además policristalinos, la visualización de estos ciclos es compleja y pueden confundirse con otros efectos dado que es complicado conseguir la saturación (Suzuki and Ishibashi, 1987). Nosotros hemos constatado la fiabilidad de estos ciclos porque se consiguen parámetros similares a los publicados para compuestos de la misma familia y porque se observa su disminución al aumentar la temperatura.

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos (curvas P-E) son obtenidos al aplicar a la muestra objeto de estudio, la cual es colocada entre los dos electrodos de área A de una celda de teflón, una tensión triangular bipolar, V, cuya frecuencia y amplitud se puede variar, e integrando la corriente inducida I en la misma para luego convertirla en polarización P de acuerdo con las siguientes relaciones:  $I = \frac{Q}{t}$ ;  $Q = \int I dt$ , de donde  $P = \frac{Q}{A}$ . El campo eléctrico externo aplicado a la muestra se obtiene a través de la siguiente expresión  $E = \frac{V}{d}$ , donde d es el espesor de la muestra.

El dispositivo experimental para la realización de los ciclos de histéresis ferroeléctricos es mostrado en la figura 1.10, donde se incluye una estufa dentro de la cual se puede colocar la celda con la muestra para realizar, también, medidas en función de la temperatura hasta 500 K. Todo el sistema es controlado por el software *Vision* suministrado por la empresa Radiant Technologies, Inc, vía un ordenador.

Para la realización de los citados ciclos de histéresis, se utilizó el equipo *Precision LC Main Unit con High Voltage Precision 10 Kv HVI-SC interface* de Radiant Technologies, Inc. (*Precision LC II Ferroelectric Tester 2022*) localizado en el *Laboratorio de Baja Frecuencia de la Fac. de Ciencias: sección Física de la ULL*. Además, se muestra, a modo de ejemplo un ciclo de histéresis para una muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$  a distintas T (Fig. 1.10).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

55 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Figura 1.10: A la izquierda, setup experimental para la realización de ciclos de histéresis ferroeléctricos. A la derecha, se muestra una medida de ciclos de histéresis a varias temperaturas para una muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$ .

También se han utilizado otras técnicas experimentales, gracias a la colaboración con otros investigadores, especialmente para la caracterización de la estabilidad térmica y de las transiciones de fase. En particular, las transiciones paraeléctricas-ferroeléctricas de los ferroeléctricos impropios son difíciles de detectar con la espectroscopía de impedancias.

El **análisis térmico** es una técnica complementaria para conseguir información sobre las transiciones de fase que comprende el estudio de la evolución de las propiedades de las muestras sometidas a un calentamiento a altas temperaturas. Para nuestro trabajo se utilizó un *SDT650 Simultaneous Thermal Analyzer* (TA Instruments), capaz de realizar un análisis termogravimétrico (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), de manera simultánea. Este equipo trabaja en atmósfera inerte con flujo continuo de nitrógeno, un crisol de Pt, con diferentes rampas de calentamiento y enfriamiento y rangos de temperatura, partiendo de la temperatura ambiente. Dicho equipo pertenece al *SAT (Servicio de Análisis Térmico)* incorporado en el *SEGA (Servicio General de Apoyo a la Investigación de la ULL (Servicio de Análisis Térmico 2022))*. El análisis TG es esencial para determinar la presencia de moléculas de agua en las muestras, gracias a la sensibilidad de la termobalanza, sobre todo en el caso de que la *fase  $\gamma$*  esté presente. El segundo análisis nos permite detectar, principalmente, las temperaturas de transición de fase al observarse picos endotérmicos sobre la línea base del flujo de calor necesario para mantener una muestra estándar y la muestra a analizar a la misma temperatura. En algunos casos fue también posible calcular las entalpías de transición, integrando las curvas de flujo.

En el caso de las soluciones sólidas  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  también se midieron los **espectros de emisión óptica** del  $Er^{3+}$  en función de la temperatura (esto no fue posible hacerlo en el  $Y_2(MoO_4)_3$  por no contener iones ópticamente activos) para confirmar las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Justificación de la metodología seguida

25

temperaturas de transición. Estas medidas se realizaron en el *Laboratorio de Espectroscopía Láser y Altas Presiones de la Facultad de Ciencias de la ULL* gracias a la colaboración del profesor Inocencio R. Martín-Benezuela y el investigador predoctoral Kevin Soler Carracedo. En otras ocasiones se han realizado este tipo de espectros también bajo presión, así como espectroscopía Raman, sin embargo, hemos considerado suficiente la caracterización estructural por difracción bajo presión para no alargar demasiado los trabajos, dado que se priorizaba el estudio de una familia o grupo de compuestos con radios iónicos consecutivos a la caracterización con varias técnicas de un solo compuesto.

Por último, cabría señalar la caracterización de la microestructura y el análisis composicional de las pastillas sintetizadas que se llevaron a cabo mediante un **microscopio electrónico de barrido (SEM) ZEISS EVO 15**, el cual tiene acoplado un **microanalizador de energías dispersada de rayos X (EDX) Oxford X-MAX**, instalado en el *SME (Servicio de Microscopía electrónica)*, perteneciente al *SEGAI (Servicio de Microscopía Electrónica 2022)*. Este análisis es importante para conocer la densificación de las pastillas a la hora de realizar medidas eléctricas y su composición en el caso de las soluciones sólidas.

Todos los gráficos se trazaron con el software *OriginLab (Origin Lab 2022)* y todas las estructuras cristalinas se dibujaron con el software *Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization (Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization 2022)*.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

57 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

58 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## PARTE II

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

59 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

60 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

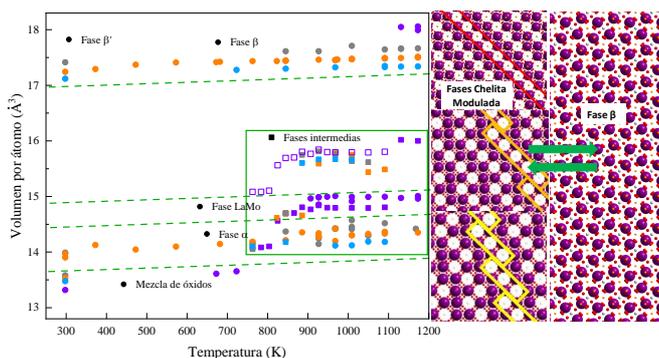
Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Capítulo 2

### Reacción de estado sólido y transiciones de fase en compuestos polimorfos de tipo $RE_2(MoO_4)_3$ monitorizados por termodifracción



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

61 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### Resumen

En este trabajo se estudia de la síntesis en estado sólido y las transiciones de fase de los molibdatos de tierras raras con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  mediante termodifracción de rayos X con radiación sincrotrón de muestras de polvo cristalino. Esta familia de compuestos es interesante porque consta de hasta 10 polimorfos diferentes, con diversas propiedades físicas y químicas, y sigue habiendo controversia en la bibliografía sobre su formación y transiciones de fase. Se partió de las mezclas de los óxidos  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$  con la estequiometría 1:3 donde  $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ . En el experimento distinguimos dos etapas. 1) En el primer calentamiento se consiguieron identificar y refinar todos los picos de los difractogramas que resultaron pertenecer a los óxidos y varios tipos de molibdatos no estequiométricos (con estructuras tipo  $Eu_4Mo_7O_{27}$ ,  $Eu_2Mo_4O_{15}$  y  $Pr_2Mo_4O_{15}$ ) antes de que se formara la fase con la estequiometría esperada. A partir de 873 K se formaron las fases con los tipos de estructura chelita modulada  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$  y  $La_2(MoO_4)_3$ . A partir de 1073 K se formó la fase del tipo  $\beta - Gd_2(MoO_4)_3$ . Se explica la formación y coexistencia de todas las fases intermedias a partir de motivos estructurales comunes y confirmando que poseen volúmenes de celda unidad entre los de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . 2) Para los restantes ciclos de calentamiento y enfriamiento 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 y con la velocidad de calentamiento o enfriamiento. También se detectaron las transiciones, mucho menos habituales,  $\beta \rightarrow \alpha$  y  $\beta \rightarrow La_2(MoO_4)_3$ , obtenidas al calentar la fase  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  desde temperatura ambiente. Con ello se confirmó la completa reversibilidad de estas transiciones de fase reconstructivas y se aclaró mucha controversia aparecida en la bibliografía. Además, se estudiaron los mecanismos de transición proponiendo una "supercelda" común a ambas fases donde los contactos entre los tetraedros son muy similares y hay que recurrir a las posiciones de las vacantes de lantánido para compararlas mejor. También se encontró una mezcla de fases moduladas con diferentes vectores de modulación y asociada a la formación de defectos producidos por la reorganización de los lantánidos y sus vacantes durante el proceso térmico en la muestra de  $Nd_2(MoO_4)_3$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

62 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## 2.1 Introducción

Los molibdatos de tierras raras formados a partir del sistema binario  $nRE_2O_3 - mMoO_3$  ( $RE \equiv La - Lu, Bi, Sc, Y$ ) son un gran grupo de compuestos inorgánicos de mucho interés debido a sus propiedades multifuncionales (ópticas, dieléctricas, electrónicas, magnéticas, catalíticas, ferroicas, etc.) con las consecuentes aplicaciones tecnológicas (centelleadores, láseres de estado sólido, cambiadores Raman, fósforos, conductores electrónicos e iónicos, sensores térmicos o luminiscentes, pilas de combustible, almacenadores de energía, fotocatalizadores) (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979; Fabbri et al., 2012; Nagornaya et al., 2009; Wang et al., 2006; Zharikov, Zaldo, and Díaz, 2009). Los molibdatos con composición  $n:m = 1:1$  y fórmula química  $RE_2MoO_6$ , y con  $n:m = 1:3$ , con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  son las más estudiados. Muy recientemente también se ha trabajado en compuestos combinados con ambas composiciones (Porotnikova et al., 2022).

Los compuestos  $RE_2MoO_6$  (1:1), también llamados oxomolibdatos, presentan dos polimorfos dependiendo del radio iónico del lantánido (Xue, Antonio, and Soderholm, 1995), son conocidos por sus características luminiscentes y por estudiarse como dieléctricos bajo microondas (Colmont et al., 2020; Yang et al., 2021); últimamente se han estudiado como conductores protónicos y como buenas redes conductoras y vías de difusión de iones, ofreciendo suficientes sitios activos para la conversión catalítica (Arshad et al., 2022; Orlova et al., 2021). Por otra parte, los compuestos con  $RE_2(MoO_4)_3$  (1:3) tienen un gran interés en ciencia fundamental por la gran flexibilidad de sus estructuras cristalinas que hace posible la expansión térmica negativa, compresión negativa, las transiciones de fase (por ejemplo, ferroeléctrica-paraeléctrica) y otras anomalías térmicas y/o bajo presión (Brixner et al., 1971; Guzmán-Afonso et al., 2015; Maczka et al., 2012). Se conocen al menos diez estructuras distintas desde condiciones ambientales hasta sus respectivos puntos de fusión y presión de amorfización (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979; Maczka et al., 2012). Precisamente, esta gran variedad estructural explica muchas otras de sus propiedades multifuncionales más recientes, además de las ya mencionadas, se pueden añadir, por ejemplo, el control de la morfología con aplicaciones biológicas y la expansión térmica negativa combinada con la emisión “*up conversion*” (Seeta Rama Raju et al., 2013; Zou et al., 2020).

Los molibdatos de tierras raras se preparan convencionalmente mediante la calcinación de mezclas estequiométricas de los óxidos  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$ . La temperatura de calcinación más alta suele limitarse aproximadamente a 923 K para evitar la vapori-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

63 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

zación del  $MoO_3$ . A pesar de que existe información sobre la preparación de muestras de  $RE_2(MoO_4)_3$ , todavía no hay una opinión inequívoca sobre las condiciones que favorecen la formación de los distintos tipos de estructuras cristalinas de estos compuestos. La generación de fases específicas, a veces metaestables, está controlada esencialmente por factores cinéticos (Huang, Xu, and Li, 1989; Morozov et al., 2014). Compuestos con la misma composición química pero obtenidos por diferentes métodos de preparación (síntesis en fase sólida, crecimiento en fundido, coprecipitación a partir de soluciones, método sol-gel, síntesis hidrotérmica) pueden variar significativamente su estructura bajo diversas condiciones (Popov et al., 2021).

Sin embargo, hay bastante consenso a la hora de realizar un diagrama para muestras sintetizadas por reacción de estado sólido donde se muestran las zonas de estabilidad térmica de las distintas fases dependiendo de los radios iónicos de los metales trivalentes, desde Brixner en 1979 (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979) hasta nuestros días. Todas las estructuras cristalinas conocidas en esta familia de compuestos pertenecen a tres politipos sin relación de simetría entre ellos. Dentro de cada politipo, se distinguen compuestos isomorfos que están relacionados por la simetría cristalina. Los tres politipos son:

- 1) *Chelitas moduladas*: las fases monoclinicas del  $La_2(MoO_4)_3$  (que denominaremos *fase LaMo*) y del  $\alpha - Eu_2(WO_4)_3$  (que denominaremos *fase  $\alpha$* ) (Jeitschko, 1973). Estas fases derivan de la chelita  $CaWO_4$  en las que se ordena la vacante catiónica  $\square$  que aparece en la fórmula completa  $RE_2\square(MoO_4)_3$  (Arakcheeva and Chapuis, 2008). Se han considerado algunas estructuras que no aparecen en el diagrama de Brixner, por ejemplo, la formación de una fase incommensurable para el  $Pr_2(MoO_4)_3$  (Logvinovich et al., 2010). También se han estudiado estos compuestos sometidos a presión en los que aparece una fase “pre-amorfa” que se explica con la formación de defectos de apilamiento asociados a la reordenación de las tierras raras y sus vacantes asociadas (Sabalisk et al., 2014).
- 2) *Fase ferroeléctrica-ferroelástica*: Se trata de la fase con la estructura ortorrómbica polar del compuesto  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  (la denominaremos *fase  $\beta'$* ). La correspondiente fase paraeléctrica-paraelástica, al aumentar la temperatura, posee una estructura tetragonal del tipo  $\beta - Gd_2(MoO_4)_3$  (la denominaremos *fase  $\beta$* ) (Borchardt and Bierstedt, 1967). Antes de la amorfización de la *fase  $\beta'$*  se han detectado una o varias fases más distorsionadas, alguna de ellas denominada *fase  $\delta$*  (Dmitriev et al., 2003).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

64 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- 3) *Fases con expansión térmica negativa (NTE)*: Son fases con la estructura ortorrómbica del compuesto  $\gamma - Sc_2(WO_4)_3$  (en adelante *fase*  $\gamma$ ) (Evans, Mary, and Sleight, 1998). Recientemente se ha reportado una nueva fase que no aparece en el diagrama de Brixner, con la estructura monoclinica del  $Fe_2(MoO_4)_3$  en compuestos pertenecientes a la solución sólida:  $(Lu_{1-x}Eu_x)_2(MoO_4)_3$  ( $0 \leq x < 0.2$ ) (Shmurak et al., 2019).

La dependencia de los tipos y condiciones de síntesis unida a los cambios introducidos por el radio iónico del lantánido complica el estudio de las transformaciones de fase en estos sistemas bajo temperatura y presión. Las transiciones, al aumentar la temperatura,  $LaMo-\beta$ ,  $\alpha-\beta$  y  $\beta'-\beta$  de los molibdatos de tierras raras con estequiometría  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv La - Dy$ ) son conocidas y también se recogen en la revisión que hace Brixner *et al.* (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979). Las transiciones  $\beta' - \beta$ , las más estudiadas, tienen lugar entre 413 y 513 K y las transiciones  $\alpha - \beta$  y  $LaMo - \beta$  entre 1073 y 1273 K; de forma que para ambos casos la temperatura de transición aumenta con el radio iónico. Hay mucha más controversia en la literatura para la transición  $\alpha - \beta$  cuando se intenta estudiar su reversibilidad (la transición  $\beta - \alpha$ ), recordemos que las *fases*  $\alpha$  y  $\beta$  no están relacionadas por simetría y se trata de una transición de primer orden reconstructiva. Ya Nassau *et al.* (Nassau, Levinstein, and Loiacono, 1965) observaron que cristales individuales de la fase ferroeléctrica ( $RE \equiv Gd, Tb, Dy, Ho e Y$ ) se transformaban completamente a la forma  $\alpha$  en 3 días a 1073 K. Observaron mucha más estabilidad en la fase ferroeléctrica del  $Tb_2(MoO_4)_3$  en polvo, que no se transforma completamente a la *fase*  $\alpha$  incluso después de 7 días a 873 K. A temperaturas más elevadas sí se confirma esta transición. También, en el mismo trabajo, proponen la posible aparición de la *fase*  $\gamma$  a alta temperatura (a 1323 K, para el  $Tb_2(MoO_4)_3$ ). Recientemente Atuchin y colaboradores (Atuchin et al., 2014), haciendo una caracterización muy completa del compuesto  $\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$ , obtuvieron la *fase*  $\alpha$  por síntesis de estado sólido y detectaron dos señales endotérmicas en la curva DSC a 1182 y 1438 K al calentar la muestra. Durante el enfriamiento se confirma la temperatura de cristalización a 1373 K, pero no hay un segundo pico exotérmico. Sin embargo, durante el siguiente calentamiento se reprodujo el pico endotérmico a 1173 K y concluyeron que la transición observada concuerda con la transición  $\alpha - \beta$ . También, más recientemente, Tang *et al.* (Tang et al., 2019), al estudiar cambios de intensidades de luminiscencia dependiendo de la temperatura de transición, consiguieron sintetizar por reacción de estado sólido tres polimorfos del  $Eu_2(MoO_4)_3$  regulando la temperatura de sinterización: la fase chelita a 873 K, una nueva fase monoclinica chelita modulada, entre 973 y 1073 K y la *fase*  $\beta$  entre 1173 y 1273 K. También presentan curvas DTA en donde

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

65 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

aparece un pico exotérmico por encima de 873 K que asignan a la transición de fase chelita-nueva chelita modulada y un pico endotérmico cerca de los 1173 K que asignan a la transición nueva chelita modulada  $-\beta$ .

Muy recientemente, mientras trabajábamos en este capítulo, Popov *et al.* (Popov *et al.*, 2021) publicaron un trabajo sobre la formación y evolución de estructuras locales (espectroscopías) y a largo alcance (difracción) en casi toda la serie de molibdatos  $RE_2(MoO_4)_3$  con  $RE \equiv La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho$  e  $Yb$ , utilizando DRX con radiación sincrotrón, espectroscopías Raman, infrarrojo y de fotoluminiscencia, y análisis térmico simultáneo con espectroscopía ICP. Prepararon las muestras por coprecipitación con la consecuente calcinación de los precursores. Encontraron que todas las muestras, hasta el molibdato de disprosio, cristalizaban inicialmente con la estructura cristalina monoclinica de la chelita modulada con grupo super-espacial  $I112/b$ . Al aumentar el tiempo de calcinación, se producía un reordenamiento significativo de la estructura cristalina, cuya estructura dependía principalmente del tipo de lantánido. Estos autores revisan y proponen un nuevo diagrama de fases de esta familia atendiendo a la nueva secuencia de fases observada (Popov *et al.*, 2021).

Finalmente debemos añadir que hay menos conocimiento acerca de otras composiciones  $m:n$  del sistema  $mRE_2O_3 - nMoO_3$ . Es relativamente reciente el descubrimiento de la conductividad iónica rápida en el compuesto  $La_2Mo_2O_9$  ( $m:n = 1:2$ ) junto con la determinación de su estructura (Goutenoire, Isnard, and Retoux, 2000). Esto ha estimulado, desde principios del siglo XXI, a que haya una mayor investigación para determinar nuevas estructuras con otras composiciones muy próximas, por ejemplo,  $RE_5Mo_3O_{16.5}$  ( $m:n = 5:6$ ) (Cortese *et al.*, 2016; Jacas Biendicho *et al.*, 2018). Por otra parte, dependiendo del radio iónico de la tierra rara, se encuentran varios polimorfos con fórmula  $RE_2Mo_4O_{15}$  ( $m:n = 1:4$ ), últimamente muy estudiados por sus propiedades ópticas (Naruke and Yamase, 2003). Además, la fase con la estructura  $Y_2Mo_4O_{15}$  experimenta NTE, que dopado con las tierras raras aumenta su funcionalidad (Deng *et al.*, 2015; Du and Yu, 2018). Otras composiciones  $m:n$  (1:5, 2:7, 3:10, etc.) son posibles y también se han investigado (Naruke and Yamase, 2001; Naruke and Yamase, 2002).

A pesar del gran número de publicaciones, los trabajos sobre el estudio de diversos métodos de síntesis de molibdatos de lantánidos, la investigación de las propiedades físicas y químicas y las posibles aplicaciones de estos materiales siguen siendo muy relevantes actualmente. En particular, para entender la correlación entre las propiedades físicas y la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

66 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

estructura cristalina de esta familia de compuestos con profundidad, se necesita conocer con precisión y exactitud los rangos de estabilidad de las distintas fases en función de la temperatura y del radio iónico de las tierras raras. Con este trabajo se pretende conocer la secuencia y reversibilidad de las transiciones entre las fases paraeléctrica-ferroeléctrica ( $\beta - \beta'$ ) y la fase  $\alpha$  o la fase del  $La_2(MoO_4)_3$  (fases de chelitas moduladas) en sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento. Además, llama la atención y también será motivo de estudio, la formación de dichas fases partiendo de los óxidos  $MoO_3$  y  $RE_2O_3$  porque se espera que aparezcan otros molibdatos no estequiométricos que permitan abrir nuevas vías de investigación. Se aprovecharán los datos obtenidos en el experimento de termodifracción realizado en el ESRF (European Synchrotron Research Facility) medidos en 2015 y que nunca se han publicado porque no se habían analizado en profundidad. Se han estudiado cuatro molibdatos de lantánidos consecutivos en la Tabla Periódica:  $Nd_2(MoO_4)_3$ ,  $Sm_2(MoO_4)_3$ ,  $Eu_2(MoO_4)_3$  y  $Gd_2(MoO_4)_3$ . Nótese que los compuestos con lantánidos de radios iónicos inmediatamente superior e inferior (el Pr y el Tb), normalmente, no se sintetizan a partir de óxidos con fórmula  $RE_2O_3$  y no fueron estudiados.

## 2.2 Parte experimental y análisis de datos

El grupo de investigación CCDD, realizó una propuesta de experimento con número de referencia ESRF:25-01-954, que fue realizada en julio de 2015. Las muestras iniciales del experimento fueron los óxidos  $MoO_3$  y  $RE_2O_3$ , ( $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ ), previamente precalentados y mezclados en cantidades estequiométricas y homogeneizados en un mortero de ágata. Fueron introducidos en capilares de vidrio (0.3 mm de diámetro) con la intención de completar la reacción en estado sólido durante la termodifracción. Se consiguieron realizar la mayor parte de los experimentos de la propuesta, aunque la falta de tiempo no permitió completar algunos ciclos de calentamiento y enfriamiento programados. Sin embargo, se realizaron medidas suficientes para conseguir nuevos resultados que nunca se han publicado en revistas científicas y que aclaran muy buena parte de la controversia que sigue siendo actual, sobre la formación y la estabilidad de estas fases, que se acaba de introducir. Sólo se han adelantado algunos resultados en comunicaciones a congresos en formato póster.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

67 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 2.2.1 Condiciones experimentales de la termodifracción

Las medidas fueron tomadas durante 5 días consecutivos en la línea BM25A del sincrotrón de la gran instalación ESRF en Grenoble (desde el 23.07.2015 hasta el 27.07.2015). Tras establecer las condiciones experimentales referidas a las muestras estándar, el procedimiento experimental consistió básicamente en un calentamiento hasta 1273 K para conseguir que se sintetizaran las fases deseadas y a continuación un enfriamiento y varios ciclos posteriores de calentamiento y enfriamiento, para poder determinar la secuencia completa de las transiciones de fase.

En general, en todos estos tipos de experimentos es fundamental maximizar el número de difractogramas realizados a diferentes temperaturas, pero con suficiente tiempo para medir cada uno de ellos. Dentro de las condiciones experimentales llevada a cabo habría que destacar las más relevantes:

- Se rellenaron capilares de vidrio de cuarzo de 0.3 mm de diámetro, tanto con la referencia estándar de Si policristalino, como con los óxidos  $MoO_3$ ,  $RE_2O_3$ , y diferentes fases previamente sintetizadas de trimolibdatos  $RE_2(MoO_4)_3$ .
- La longitud de onda incidente utilizada fue de 0.6502 Å, la cual se obtuvo verificando los valores calibrados con referencia al espaciado interplanar ( $111$ ) de una muestra estándar de Si.
- Se utilizó la geometría de Debye-Scherrer.
- El rango angular para  $2\theta$  se tomó desde  $4^\circ$  hasta  $15^\circ$  o  $30^\circ$ .
- Para el calentamiento se utilizó un soplador de gas caliente. La temperatura fue calibrada utilizando las curvas tabuladas de la dilatación del Si desde 298 K hasta 1273 K. Para ello se calentó el estándar de Si introducido en el capilar y se tomaron los datos del pico ( $111$ ) entre  $2\theta = 11.8^\circ$  y  $12.0^\circ$ , cada 373 K en un ciclo de calentamiento.
- En general, se programaron velocidades de calentamiento y de enfriamiento entre 3 K/min y 30 K/min, tal como desvelaremos a continuación.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

68 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 2.2.2 Programas de calentamiento y enfriamiento

En la figura 2.1 se muestran los diferentes programas de calentamiento y enfriamiento para las muestras estudiadas. Durante el primer ciclo de calentamiento hasta 1173 K, se formaron las diferentes fases de los molibdatos. A partir de esa temperatura, se sucedieron diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento según el compuesto. En todos los compuestos se tomaron muchos difractogramas en intervalos pequeños de temperatura para el caso de la primera rampa de calentamiento. Se buscaba monitorizar la formación de los compuestos con estequiometría  $RE_2(MoO_4)_3$  a partir de los óxidos.

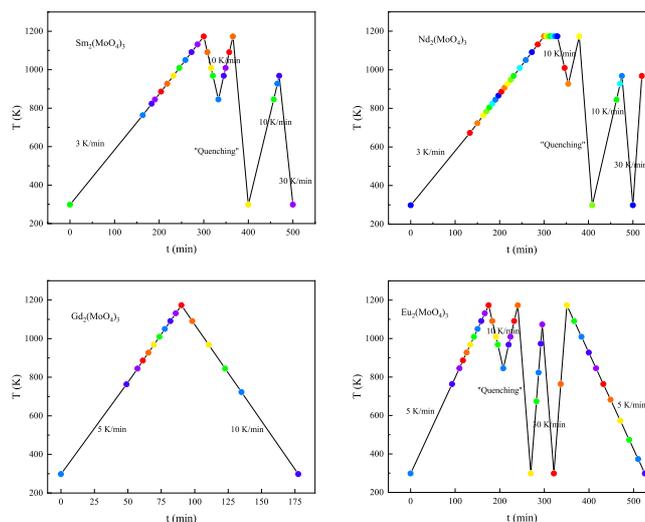


Figura 2.1: Ciclo de calentamiento - enfriamiento de los compuestos  $RE_2(MoO_4)_3$  con  $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ .

El primer calentamiento lento (3 K/min) para obtener los molibdatos de  $Nd_2(MoO_4)_3$  y  $Sm_2(MoO_4)_3$  fue muy similar (Fig. 2.1), ya que se trataba de comparar el comportamiento de dos compuestos para los que se forman dos chelitas moduladas diferentes antes de alcanzar la fase  $\beta'$ , que ya se debía haber formado a 1173 K. Después, se tomaron medidas desde 1173 hasta 873 K, (a 10 K/min) donde se esperaba que se hubiera formado la fase del  $La_2(MoO_4)_3$  (para el molibdato de Nd) o la fase  $\alpha$  (para el molibdato de Sm) y luego se volvió a subir nuevamente la temperatura hasta 1173 K (10 K/min).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Con este ciclo solo se pretendía estudiar la reversibilidad de las transiciones de fase. A continuación, se bajó la temperatura haciendo “quenching” para “congelar” la fase  $\beta'$  y así volver a calentar (10 K/min) partiendo de esta fase. Con ello se quería observar la transición  $\beta' - \alpha$  calentando, mucho menos estudiada. Finalmente se volvió a enfriar muy rápido (30 K/min). Durante la primera parte del calentamiento del  $Nd_2(MoO_4)_3$ , el 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 1173 K. Por ello, se tomaron varios difractogramas a esta temperatura, mientras se aumentaba el diámetro del flujo de gas. Para este compuesto se hizo un último calentamiento muy rápido desde la fase  $\beta'$ .

Los ciclos de calentamiento y enfriamiento de los molibdatos de Eu y Gd se muestran en la figura 2.1. Ambos se calentaron inicialmente a 5 K/min. En el caso del  $Eu_2(MoO_4)_3$  se realizó un primer enfriamiento rápido hasta 845 K (10 K/min), luego se calentó hasta 1173 K a la misma velocidad. A continuación, se realizó un “quenching” hasta temperatura ambiente, para volver a calentar muy rápidamente hasta 1073 K (30 K/min). Luego se volvió a enfriar y a calentar a la misma velocidad. Finalmente se realizó un enfriamiento a 5 K/min en el que se tomaron muchas medidas para tener más información de lo que ocurre al descender la temperatura, ya que esta parte del ciclo suele estar menos estudiada. Para el caso del  $Gd_2(MoO_4)_3$ , el último compuesto estudiado, solo pudo programarse una subida de la temperatura al ritmo de 5 K/min hasta alcanzar los 1173 K y posteriormente una bajada al doble de velocidad, pero tomando la mitad de medidas.

### 2.2.3 Análisis de datos

Tabla 2.1: Diferentes tipos estructurales de óxidos de tierras raras ( $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ ).

Tipo estructural	Grupo espacial	Z	Parámetros de celda	Tierra rara
$La_2O_3$	$P3m_1$	1	$a = 3.9 \text{ \AA}$	La - Gd
$FeMnO_3$	$Ia\bar{3}$	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	$a = 4.0 \text{ \AA}$ , $b = 13.8 \text{ \AA}$ , $c = 3.7 \text{ \AA}$	

Para identificar las fases que aparecían en los primeros termo-difractogramas hicimos una búsqueda exhaustiva en la base de datos *ICSD* (Inorganic Crystal Structure Database) (*ICSD 2022*) de las posibles fases que podrían estar presentes. En la tabla 2.1 se muestran los tipos estructurales más frecuentes de los óxidos  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$ . En la tabla 2.2

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

70 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

se muestran los tipos estructurales de los molibdatos más frecuentes donde sólo los tres elementos, RE, O y Mo(VI) aparecen como contenido de la fórmula química y se tabularon aquellos en los que  $\frac{2m}{n} \leq 0.6$ , donde  $2 \equiv$  número de tierras raras y  $n \equiv$  número de molibdenos. Esta condición implica que los molibdatos escogidos pueden coexistir con ambos óxidos y sólo con el óxido de tierra rara cuando el óxido de molibdeno se ha volatilizado, teniendo en cuenta que la proporción de óxidos de partida debe ser  $m:n = 1:3$  para obtener finalmente fases con fórmula química  $RE_2Mo_3O_{12}$ . Nótese que no se forman compuestos muy estables para las relaciones estequiométricas en las que  $m/n$  es muy pequeño. Las proporciones 1:6, 1:7, 1:8, etc. no se encuentran en la base de datos. La simulación de los difractogramas "teóricos" para la identificación de fases se realizó con el software FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). En las tablas 2.1 y 2.2 también aparece el grupo espacial de cada tipo estructural, el número de fórmulas químicas en la celda unidad, parámetros aproximados de dicha celda y las tierras raras que con más frecuencia están involucradas en estos tipos estructurales.

Para confirmar todas las fases identificadas procedimos a su refinamiento. Al tener un rango angular pequeño de medidas de difracción, no teníamos información suficiente para poder realizar un refinamiento Rietveld (Rodríguez-Carvajal, 1993). Para realizar el refinamiento del perfil completo se recurrió al método Le Bail (Le Bail, 2005). Antes de iniciar el primer ciclo de refinamiento se partió de los parámetros de celda que se utilizaron en la identificación. Para modelizar el *background* se escogieron puntos del difractograma y se realizó una interpolación lineal. Como función de perfil se escogió la función Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox y Hastings que involucra correcciones de asimetría por divergencia axial (Thompson, Cox, and Hastings, 1987). Para obtener unos parámetros de perfil de partida se realizó el experimento de difracción con la muestra de Si estándar. Se refinaron los parámetros U y X (asociados a las microdeformaciones y tamaño de dominio o grano, respectivamente), imponiendo el mismo valor para todas las fases que se refinaron en el mismo difractograma. Otros tratamientos más específicos se explicarán en la discusión de resultados.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

71 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla 2.2: Diferentes tipos estructurales de molibdatos de tierras raras (RE  $\equiv$  Nd, Sm, Eu y Gd) con distintas estequiometrías.

Tipo estructural	Grupo espacial	Z	Parámetros de celda aproximados	Tierra rara
$CaWO_4$	$I4_1/a$	4	$a = 5.3 \text{ \AA}$ , $b = 5.3 \text{ \AA}$ , $c = 11.9 \text{ \AA}$	La - Eu
$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$	$P4_2/m$	2	$a = 7.4 \text{ \AA}$ , $b = 7.4 \text{ \AA}$ , $c = 10.0 \text{ \AA}$	Sm - Ho
$\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$	$Pba2$	4	$a = 10.0 \text{ \AA}$ , $b = 10.4 \text{ \AA}$ , $c = 10.0 \text{ \AA}$	Sm - Ho
$\alpha - Eu_2(WO_4)_3$	$C2/c$	4	$a = 7.5 \text{ \AA}$ , $b = 11.4 \text{ \AA}$ , $c = 11.6 \text{ \AA}$ , $\beta = 106^\circ$	Sm - Dy
$La_2(MoO_4)_3$	$C2/c$	4	$a = 17.0 \text{ \AA}$ , $b = 11.9 \text{ \AA}$ , $c = 16.0 \text{ \AA}$ , $\beta = 108^\circ$	La - Nd
$La_2Mo_4O_{15}$	$P2_1/n$	4	$a = 9.0 \text{ \AA}$ , $b = 12.7 \text{ \AA}$ , $c = 10.6 \text{ \AA}$ , $\beta = 90.2^\circ$	La
$La_2Mo_4O_{15}$	$P2_1/a$	12	$a = 13.9 \text{ \AA}$ , $b = 13.1 \text{ \AA}$ , $c = 20.0 \text{ \AA}$ , $\beta = 95.1^\circ$	La
$Pr_2Mo_4O_{15}$	$P\bar{1}$	2	$a = 7.4 \text{ \AA}$ , $b = 7.5 \text{ \AA}$ , $c = 11.8 \text{ \AA}$ , $\alpha = 89^\circ$ , $\beta = 106^\circ$ , $\gamma = 95^\circ$	Ce - Nd
$Eu_2Mo_4O_{15}$	$P\bar{1}$	1	$a = 9.4 \text{ \AA}$ , $b = 10.5 \text{ \AA}$ , $c = 11.5 \text{ \AA}$ , $\alpha = 104^\circ$ , $\beta = 110^\circ$ , $\gamma = 109^\circ$	Nd - Gd
$Eu_2Mo_5O_{18}$	$Pbcn$	4	$a = 19.3 \text{ \AA}$ , $b = 9.5 \text{ \AA}$ , $c = 9.3 \text{ \AA}$	Eu, Gd
$La_4Mo_7O_{27}$	$Pca2_1$	4	$a = 14.1 \text{ \AA}$ , $b = 7.3 \text{ \AA}$ , $c = 23.0 \text{ \AA}$ , $\beta = 105^\circ$	La
$Eu_4Mo_7O_{27}$	$C2/c$	4	$a = 10.7 \text{ \AA}$ , $b = 12.0 \text{ \AA}$ , $c = 11.7 \text{ \AA}$ , $\beta = 116^\circ$	Eu, Gd
$La_6Mo_8O_{33}$	$P2_1$	2	$a = 11.3 \text{ \AA}$ , $b = 17.0 \text{ \AA}$ , $c = 14.0 \text{ \AA}$ , $\beta = 116^\circ$	La
$Ce_5(MoO_4)_8$	$P2_1/c$	4	$a = 11.3 \text{ \AA}$ , $b = 17.0 \text{ \AA}$ , $c = 14.0 \text{ \AA}$ , $\beta = 90.7^\circ$	Ce
$Ce_6(MoO_4)_8(Mo_2O_{27})$	$P\bar{1}$	2	$a = 9.4 \text{ \AA}$ , $b = 10.6 \text{ \AA}$ , $c = 18.1 \text{ \AA}$ , $\alpha = 104^\circ$ , $\beta = 95^\circ$ , $\gamma = 102^\circ$	Ce, Pr
$Nd_6Mo_{10}O_{39}$	$C2/c$	4	$a = 12.4 \text{ \AA}$ , $b = 19.8 \text{ \AA}$ , $c = 13.8 \text{ \AA}$ , $\beta = 101^\circ$	Pr - Gd

### 2.3 Resultados y discusión

En la figura 2.2 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras estudiadas durante el primer ciclo de calentamiento. A temperatura ambiente se identifican el óxido de molibdeno y los óxidos de Gd, Eu, Sm y Nd. Se observa que el óxido de neodimio con estructura tipo del  $La_2O_3$ , es diferente a los otros óxidos con la estructura tipo  $FeMnO_3$ , tal como esperábamos y aparece en la tabla 2.1. Los perfiles de difracción de los óxidos de Gd, Eu y Sm sólo se diferencian entre sí en un desplazamiento hacia la derecha de los picos debido a la contracción del radio iónico del lantánido. Por encima de 763 K, aparecen nuevos picos, que coexisten con los óxidos y que se han identificado como "molibdatos no estequiométricos o intermedios" (ver tabla 2.2). A 886 K, aparece la fase  $\alpha$  en el  $Eu_2(MoO_4)_3$  y en el  $Gd_2(MoO_4)_3$ , a 927 K en el  $Sm_2(MoO_4)_3$  (a temperatura

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

más alta). En este primer ciclo de calentamiento se produce la reacción de estado sólido que da lugar a la formación de la fase  $\alpha$ , que llega a su estado más puro a la temperatura de 1050 K, para los molibdatos de europio y gadolinio, y a 1091 K para el molibdato de samario.

A la hora de analizar el primer calentamiento del molibdato de neodimio, hay que destacar que resulta complicado porque el  $Nd_2O_3$  y los molibdatos que van apareciendo se preservan hasta la temperatura de 1173 K. Esto se produjo simplemente porque no se estaba calentando de forma uniforme la muestra, dando lugar a un gradiente de temperaturas desde el centro hacia los bordes del capilar. Por tal razón, hay que tener en cuenta que, aunque en el centro se alcanzara los 1173 K, en los bordes del capilar sólo podía llegar a los 973 K. Así, como se mostró en la fig. 2.1, se mantuvo la temperatura a 1173 K y se corrigió el problema de tal modo que el comportamiento de los sucesivos ciclos (ya sean de enfriamiento y calentamiento) fue similar al de los demás compuestos, en particular al del  $Sm_2(MoO_4)_3$ . En este molibdato, en lugar de la fase  $\alpha$  se forma la fase  $LaMo$ , tal como se esperaba y se observa claramente a 927 K. Comprobamos que la temperatura de aparición de las chelitas moduladas es más baja cuando el radio del lantánido es menor. La fase  $\beta$  aparece a 1091 K en los molibdatos de Eu y de Gd y a 1131 K en los molibdatos de Nd y Sm. También se comprueba que esta fase aparece a más baja temperatura en los compuestos con lantánidos de menor radio iónico.

El primer ciclo de enfriamiento de los compuestos  $Nd_2(MoO_4)_3$  y  $Sm_2(MoO_4)_3$  (Fig. 2.3) es similar debido a que ambos parten de la fase  $\beta$ , produciéndose una transición a las fases  $LaMo$  y  $\alpha$ , ambas a la temperatura de 1009 K, que se mantienen hasta temperatura ambiente. Al volver a aumentar la temperatura (2º ciclo de calentamiento), la fase  $\beta$  aparece a la misma temperatura que en el caso del 1º ciclo de calentamiento (Fig. 2.2). Como se puede ver en la fig. 2.3, al realizar el “quenching”, se obtiene la fase  $\beta'$  a temperatura ambiente y se procede a calentarla. Hay que decir que no se ha visualizado la transición  $\beta' - \beta$ , que se produce alrededor de 498 K para el  $Nd_2(MoO_4)_3$  y de 470 K para el  $Sm_2(MoO_4)_3$  (Brixner et al., 1971). Con estos resultados podemos afirmar que se ha podido visualizar, por primera vez, por difracción de rayos X la transición de  $\beta - LaMo$  para el molibdato de neodimio y la transición de  $\beta - \alpha$  para el molibdato de samario observadas a 927 K, a la misma temperatura en la que se observó la formación de estas chelitas moduladas. Si seguimos aumentando la temperatura, se vuelven a repetir las transiciones de  $LaMo - \beta$  y  $\alpha - \beta$  descritas en los anteriores ciclos de calentamiento.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

73 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

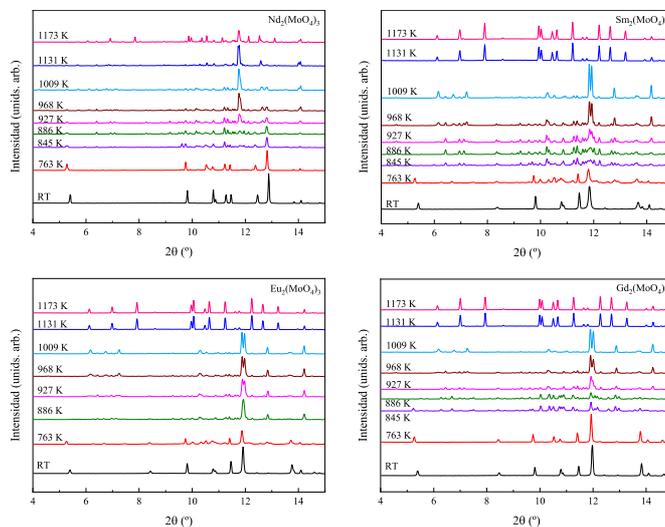


Figura 2.2: Difractograma del 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento para todas las muestras estudiadas a distintas temperaturas.

En el caso de los molibdatos de Eu y de Gd no se observaron las transiciones  $\beta - \alpha$  en el primer enfriamiento, siendo las fases  $\beta$  más estables en estos compuestos que en los molibdatos de Nd y Gd; habría que haber enfriado más lentamente. Durante las siguientes secuencias térmicas del  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ : calentamiento - enfriamiento ("quenching") - y calentamiento rápido se mantuvieron las fases  $\beta$  y  $\beta'$ . Los siguientes ciclos de enfriamiento y calentamiento fueron rápidos, manteniéndose la fase  $\alpha$  coexistiendo con la fase  $\beta$  a 1173 K. En el último enfriamiento más lento no se completó la transición  $\beta - \alpha$ , manteniéndose la mezcla de ambas fases, hasta que se produjo la transición  $\beta - \beta'$ . A temperatura ambiente coexisten las fases  $\beta'$  y  $\alpha$ . En ambas figuras 2.3 y 2.4 (último ciclo de enfriamiento para el molibdato de Eu y único enfriamiento del molibdato de Gd) puede observarse que la expansión térmica se visualiza con el desplazamiento, muy pequeño, de los picos de Bragg hacia ángulos más bajos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

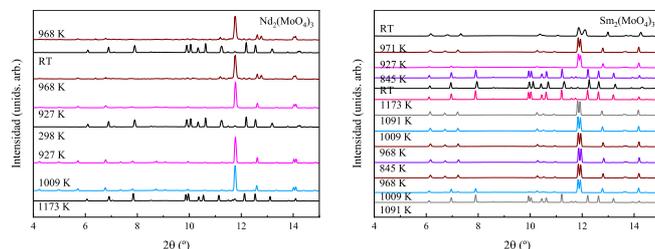


Figura 2.3: Difractograma del 1<sup>er</sup> ciclo de enfriamiento y resto de ciclos para el  $Nd_2(MoO_4)_3$  y  $Sm_2(MoO_4)_3$ .

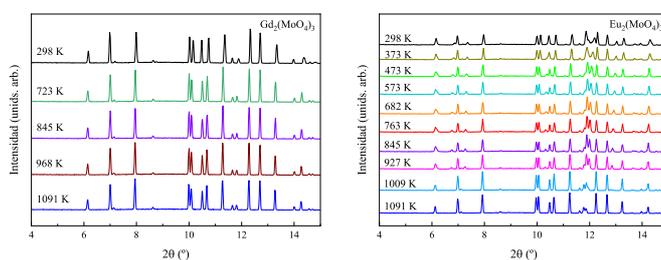


Figura 2.4: Difractograma del ciclo de enfriamiento del  $Gd_2(MoO_4)_3$  y del último ciclo de enfriamiento lento del  $Eu_2(MoO_4)_3$ .

De cara a profundizar un poco más en la formación y las transiciones de fase y sus mecanismos, se realizó un refinamiento del perfil completo por el método Le Bail. En los siguientes apartados discutiremos los resultados de estos refinamientos teniendo en cuenta las estructuras cristalinas de las fases presentes. Diferenciaremos entre el primer ciclo de calentamiento, resto de ciclos y el tratamiento específico del  $Nd_2(MoO_4)_3$ .

### 2.3.1 Primer ciclo de calentamiento: formación de los molibdatos

En las figuras 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8 se presenta una selección de los refinamientos de los difractogramas solamente para el primer ciclo de calentamiento.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

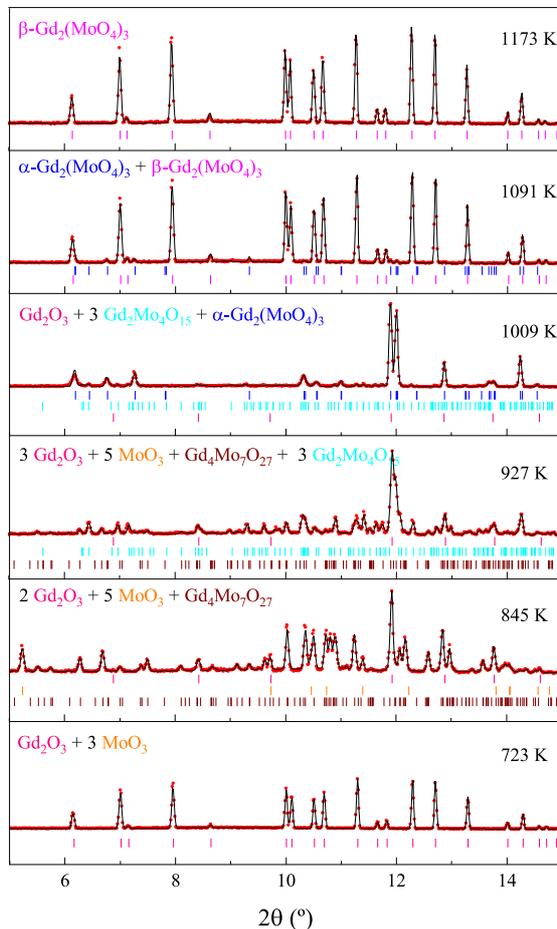


Figura 2.5: Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el  $Gd_2(MoO_4)_3$ . Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases,  $Gd_2O_3$  (rosa),  $MoO_3$  (naranja),  $Gd_2Mo_4O_{15}$  (cyan),  $Gd_4Mo_7O_{27}$  (vino),  $\alpha-Gd_2Mo_3O_{12}$  (azul) y  $\beta'-Gd_2Mo_3O_{12}$  (magenta).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

76 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

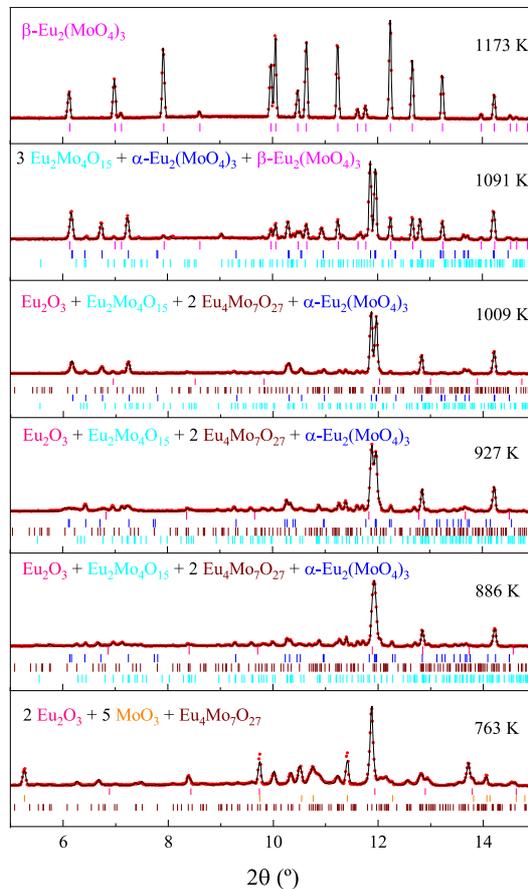


Figura 2.6: Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el  $Eu_2(MoO_4)_3$ . Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases,  $Eu_2O_3$  (rosa),  $MoO_3$  (naranja),  $Eu_2Mo_4O_{15}$  (cyan),  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (vino),  $\alpha-Eu_2Mo_3O_{12}$  (azul) y  $\beta-Eu_2Mo_3O_{12}$  (magenta).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

77 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

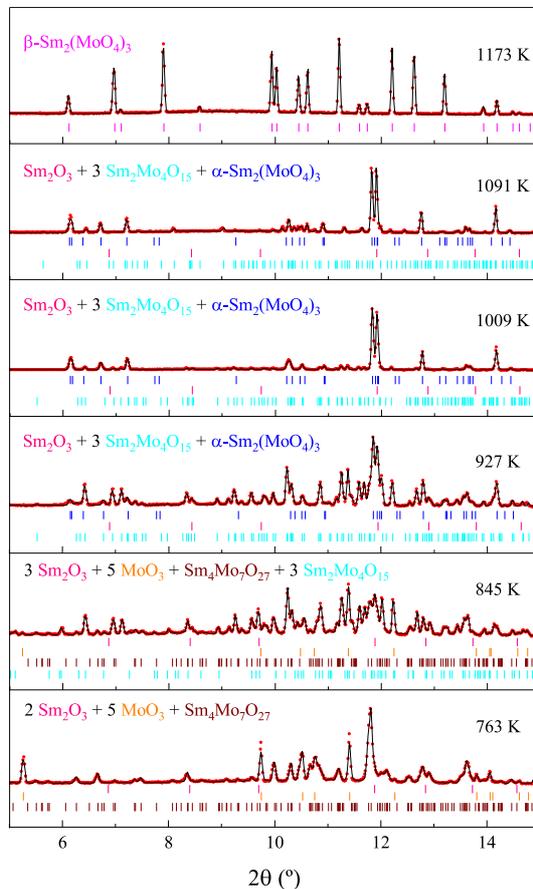


Figura 2.7: Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el  $Sm_2(MoO_4)_3$ . Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases,  $Sm_2O_3$  (rosa),  $MoO_3$  (naranja),  $Sm_2Mo_4O_{15}$  (cyan),  $Sm_4Mo_7O_{27}$  (vino),  $\alpha-Sm_2Mo_3O_{12}$  (azul) y  $\beta'-Sm_2Mo_3O_{12}$  (magenta).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

78 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

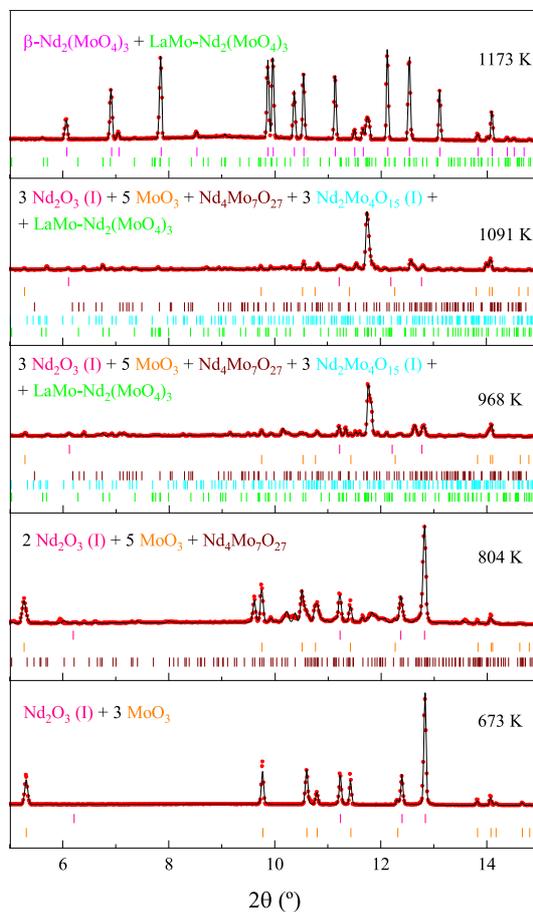


Figura 2.8: Refinamientos Le Bail a diferentes temperaturas para el  $Nd_2(MoO_4)_3$ . Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases,  $Nd_2O_3$  (I) (rosa),  $MoO_3$  (naranja),  $Nd_2Mo_4O_{15}$  (I) (cyan),  $Nd_4Mo_7O_{27}$  (vino),  $\beta'$ - $Nd_2Mo_3O_{12}$  (magenta) y  $La_2(MoO_4)_3$  (verde).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

79 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Se distinguen los difractogramas obtenidos experimentalmente (*rojo*) y los calculados teóricamente mediante el método Le Bail (*negro*). Además, se presentan las reflexiones de Bragg de las distintas *fases*. Para todos los compuestos se observan resultados muy similares confirmándose la aparición de molibdatos no estequiométricos (o intermedios) con estructuras tipo:  $Eu_4Mo_7O_{27}$  en todos los compuestos (se indican como  $RE_4Mo_7O_{27}$ ),  $Pr_2Mo_4O_{15}$  en los compuestos con Nd (se indica como  $Nd_2Mo_4O_{15}$  (I)) y  $Eu_2Mo_4O_{15}$  en compuestos con todas las tierras raras (se indica como  $RE_2Mo_4O_{15}$ ). El primer tipo estructural coexiste con el  $MoO_3$  y todos ellos con los correspondientes óxidos de lantánidos de los tipos estructurales  $La_2O_3$  en los compuestos con Nd (se indica como  $Nd_2O_3$  (I)) y del tipo estructural  $FeMnO_3$  en los restantes compuestos (se indican como  $RE_2O_3$ ).

El refinamiento realizado ha servido para confirmar las fases identificadas y comprobar que no se forman nuevas fases desconocidas. Las tablas A2.1, A2.2, A2.3 y A2.4 del Anexo A, contienen un resumen de los factores de acuerdo del refinamiento de cada fase y de los perfiles completos de los difractogramas refinados, respectivamente. Además, se dan en ellas, los valores de  $R_B, R_F, R_p, R_{wp}, R_{exp}$  y  $\chi^2$  de cada fase (tipo estructural) y distinguiendo entre compuestos según la tierra rara implicada y la temperatura a la que se midió, el difractograma. Sin embargo, los factores  $R_B$  y  $R_F$  de los compuestos con Nd son peores, debido a la dificultad de refinar todas las fases que coexisten para algunas temperaturas durante el primer calentamiento no homogéneo. En ocasiones, el refinamiento de la mezcla de óxidos puros no fue satisfactorio (grandes valores de  $\chi^2$ ) porque el modelo de perfil no tenía todos los parámetros para ajustarse a los picos bien definidos.

Además, dicho refinamiento nos permite analizar los volúmenes de las diferentes fases y su dependencia con la temperatura, pero para que sean comparables, y así comprobar la estabilidad de las fases, debe calcularse el volumen por átomo. Nos basamos en el hecho de que la suma de volúmenes por átomo de cada tipo debe ser la misma porque todas las mezclas de fases deben tener el mismo número de átomos de cada tipo (los llamaremos nRE, nMo y nO):  $nRE = 2N$ ,  $nMo = 3N$  y  $nO = 12N$ . En la figura 2.9 se representan los volúmenes de celda por átomo de las distintas fases aparecidas en el primer ciclo de calentamiento (en algún caso se completaron con datos tomados en otros ciclos) para los compuestos de Nd, Sm, Eu y Gd, calculados al realizar el refinamiento. Las sumas de los volúmenes de la mezcla estequiométrica de los óxidos de lantánido y del óxido de Mo son las más pequeñas y aumentan con el radio iónico de la RE (Sm, Eu y Gd). Nótese que esta suma es menor para el compuesto de Nd porque parte de  $Nd_2O_3$ , con otro tipo estructural más denso que los otros óxidos de lantánidos. Este óxido está presente a temperaturas

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

80 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

más altas porque el calentamiento no fue uniforme para los compuestos de neodimio. Los volúmenes por átomo de la fase *LaMo* y de la fase  $\alpha$  son intermedios entre las mezclas de óxidos y las fases  $\beta$  y  $\beta'$ , que presentan el mayor volumen por átomo. Típico de la fase metaestable a una temperatura más alta. Los volúmenes por átomo de los molibdatos intermedios están siempre entre los volúmenes por átomo de las fases  $\alpha$ [*LaMo*] y  $\beta$  después de la temperatura de la primera aparición de la fase  $\alpha$ [*LaMo*] y de la transición de fase  $\alpha$ [*LaMo*]  $\leftrightarrow$   $\beta$ . Antes de esta temperatura, las mezclas de fases intermedias tienen un volumen por átomo cercano al de la fase  $\alpha$ . En general, los volúmenes aumentan con los radios iónicos del lantánido, y a medida que aumenta la temperatura, el volumen se incrementa a menos que se produzca una transición de fase; puede haber una disminución del volumen y luego un fuerte aumento con el cambio de fase. Este proceso es menos evidente en la formación de  $Nd_2(MoO_4)_3$ ; los volúmenes calculados no corresponden a una única temperatura porque la muestra no se calentó uniformemente durante el primer ciclo. En la figura 2.9, hemos estimado el volumen por átomo que deberían tener los compuestos de Nd (cuadrados vacíos).

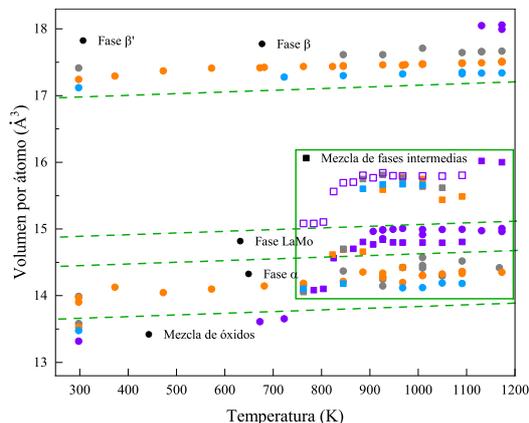


Figura 2.9: Comparativa del volumen por átomo durante la formación de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\beta'$  partiendo de los óxidos.

Podemos describir las estructuras del conjunto de molibdatos que se van formando en el 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento (figura 2.10) atendiendo a los aspectos estructurales que son similares a sus óxidos precursores  $mLn_2O_3 - nMoO_3$ , tal y como proponen Ban-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

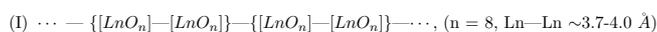
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

durkin *et al.* (Bandurkin et al., 2007). Las estructuras de los molibdatos de tierras raras heredan infinitas bandas de dímeros  $\{[LnO_n] - [LnO_n]\}$  de las estructuras de los óxidos de  $Ln_2O_3$ . La “memoria” nanoestructural de los molibdatos implica que los dímeros de estas bandas conservan tamaños aproximadamente nanométricos y una orientación mutua predominante, a pesar de que, al aumentar el contenido de Mo, la forma de los poliedros en los dímeros cambia y los contactos entre los dímeros y, eventualmente, entre los poliedros que forman en estos dímeros se pierden. Estos autores encuentran para las estructuras de molibdato, con composición de óxidos n:m = 1:1, 1:3 y 1:4, que las bandas infinitas de poliedros en el óxido se transforman en bandas infinitas modificadas de cuatro tipos y que construyen la subred catiónica de la forma:



Ejemplo:  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  (1:3)



Ejemplo:  $\text{Pr}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (1:4)

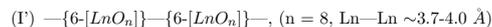


Ejemplo:  $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\beta'\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (1:3)



Ejemplo:  $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (1:4)

Cuando los poliedros comparten caras se escribe una delta “ $\Delta$ ” o un cuadrado “ $\square$ ”, cuando comparten aristas una recta “ $-$ ” y cuando comparten vértices un punto “ $\cdot$ ”. Podemos añadir tres grupos más para integrar dos estructuras que no pertenecen a ninguno de los grupos propuestos:



Ejemplo:  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (1:3)



Ejemplos:  $\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  (2:7)



Ejemplos:  $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (1:4)

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

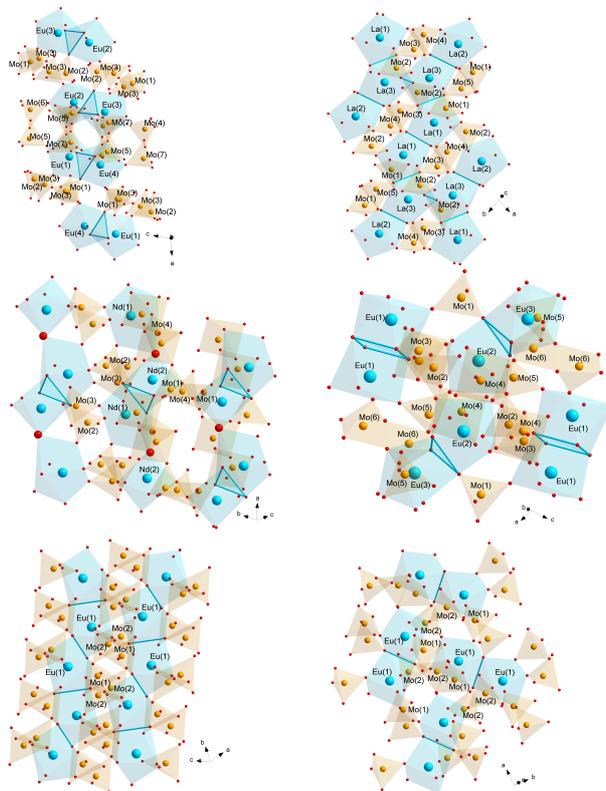


Figura 2.10: Vista de los molibdatos  $Eu_4Mo_7O_{27}$  y  $La_2(MoO_4)_3$  (arriba),  $Pr_2Mo_4O_{15}$  y  $Eu_2Mo_4O_{15}$  (centro) y las fases  $\alpha-Eu_2(WO_4)_3$  y  $\beta-Gd_2(MoO_4)_3$  (abajo) para mostrar los dímeros y bandas de lantánido.

Así, la secuencia de estructuras intermedias de molibdatos puede explicarse. A medida que la composición de los óxidos m:n y el radio iónico del lantánido cambian, las bandas de poliedros  $[LnO_n]$  aislados o formando dímeros conectados de diferente forma se rompen o se vuelven a unir. Los primeros molibdatos del tipo  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (grupo II') se crean mediante la coexistencia de los óxidos de molibdeno y lantánido, independientemente del radio iónico del lantánido. A continuación, se volatiliza el óxido de molibdeno y se

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

forman los molibdatos  $Pr_2Mo_4O_{15}$  (grupo II) y  $Eu_2Mo_4O_{15}$  (grupo II'), dependiendo del radio del lantánido. Todavía mantienen los dímeros compartiendo caras, aunque los poliedros mayores (radio iónico de los lantánidos mayores) permiten que los dímeros formen cadenas infinitas conectándose con los vértices. A más alta temperatura, se forman las chelitas moduladas: *fase  $\alpha$*  (grupo I) y *fase LaMo* (grupo I'). También se diferencian según el radio del lantánido, ahora todos los poliedros comparten una arista formando cadenas infinitas escalonadas cada dos dímeros (*fase  $\alpha$* ) y hexámeros conectados por aristas de forma escalonada (*fase LaMo*). Se trata de estructuras más compactas que las anteriores al aumentar la proporción de poliedros de lantánido. El incremento de temperatura vuelve a romper las cadenas favoreciendo de nuevo a los dímeros aislados que comparten aristas, pero los poliedros disminuyen su coordinación ( $n = 7$ ), se trata de la *fase  $\beta$*  (grupo III).

### 2.3.2 Sigüientes ciclos de enfriamiento y calentamiento

También se refinaron todos los difractogramas para los siguientes ciclos de enfriamiento y calentamiento de las distintas muestras. Los factores de acuerdo fueron generalmente mejores que para los difractogramas del primer calentamiento porque nunca coexistían más de dos fases (Ver Tablas A2.5, A2.6, A2.7 y A2.8 del Anexo A).

En la figura 2.11 mostramos cinco difractogramas de los compuestos medidos a temperaturas diferentes con el fin de que se aprecie la calidad de los refinamientos y donde se observan: las fases  $\beta$  (a 723 K) y  $\beta'$  (temperatura ambiente) del  $Gd_2(MoO_4)_3$  al enfriar. La coexistencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta'$  en el  $Eu_2(MoO_4)_3$  a temperatura ambiente (último enfriamiento), la coexistencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta'$  en el  $Sm_2(MoO_4)_3$  a 927 K en el último calentamiento y la *fase  $\alpha$*  del  $Sm_2(MoO_4)_3$  a temperatura ambiente en el último enfriamiento.

Con estos refinamientos se confirman las transiciones  $\beta' - \beta - \alpha - \beta$  al calentar y  $\beta - \alpha$  al enfriar en los molibdatos de Eu y Sm. La velocidad de enfriamiento debe ser menor en el molibdato de Eu que en el de Sm para conseguir la transición a *fase  $\alpha$* . En el molibdato de Gd la velocidad de enfriamiento debería haber sido menor para conseguir la *fase  $\alpha$*  al enfriar. Las fases ferroeléctrica y paraeléctrica son más estable para radios iónicos de lantánido menores, tal como proponen Nassau *et al.* (Nassau, Levinstein, and Loiacono, 1965). Sin embargo, nunca se observó la transición  $\alpha - \beta$  al enfriar, tal como proponen estos autores para el  $Tb_2(MoO_4)_3$ , con las velocidades de enfriamiento utilizadas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

84 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

El hecho de no detectar la transición  $\beta - \alpha$  en el  $Eu_2(MoO_4)_3$  en el primer enfriamiento coincide con los resultados de Atuchin *et al.* (Atuchin *et al.*, 2014), que no encuentran el pico endotérmico esperado. En el enfriamiento más lento (a 5 K/min) sí se observa la transición, aunque la fase  $\alpha$  coexiste con la fase  $\beta$ . En el siguiente calentamiento estos autores no detectan la transición  $\beta - \beta'$ . Sin embargo, nosotros, independientemente de la rampa de calentamiento o enfriamiento, normalmente distinguimos la formación de la fase  $\beta'$  para todos los compuestos. El pico exotérmico que observan al calentar debe ser el correspondiente a la transición  $\beta - \alpha$ , que nosotros hemos verificado a más baja temperatura con nuestro experimento.

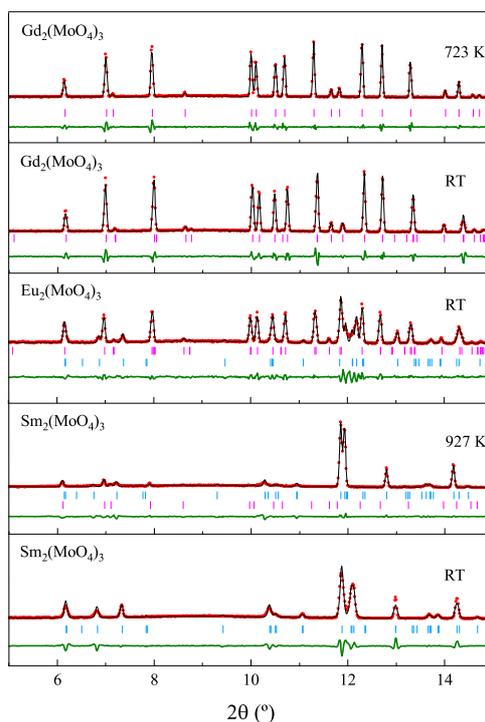


Figura 2.11: De arriba abajo, refinamientos del  $Gd_2(MoO_4)_3$  a 723 K y temperatura ambiente (RT). Refinamiento del  $Eu_2(MoO_4)_3$  a temperatura ambiente, Refinamientos del  $Sm_2(MoO_4)_3$  a 927 K y a temperatura ambiente (RT). Se indican los datos observados experimentales (rojo), calculados (negro) y la diferencia entre ellos (oliva). Además de las posiciones de Bragg para la fase  $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$  (azul cielo) y la fase  $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (magenta).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

85 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Con nuestros experimentos se corroboran las dos últimas fases que detectan Tang *et al.* (Tang *et al.*, 2019), pero se trata de las chelitas moduladas  $\alpha$  o  $LaMo$  en lugar de una nueva chelita modulada. No se ha observado la formación de la fase chelita a más baja temperatura. Hay que señalar que hemos detectado que los difractogramas que presentan estos autores contienen impurezas (posiblemente óxidos y molibdatos “intermedios”) que pueden hacer incurrir en errores a la hora de identificar las chelitas moduladas. En relación con los resultados de las curvas DTA, creemos que el primer pico exotérmico por encima de 873 K (que ellos asignan a la transición chelita-chelita modulada) corresponde la formación de la fase chelita modulada (*fase  $\alpha$*  o del  $La_2(MoO_4)_3$ ) a partir de los molibdatos no estequiométricos (o intermedios) y el óxido de tierra rara. Sí coincidimos en que el segundo pico corresponde a la transición  $\alpha - \beta$ .

En relación con la dependencia térmica de los parámetros de celda obtenidos a partir de los refinamientos de las fases  $\beta'$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  y  $LaMo$  es la esperada para este tipo de compuestos.

Además de representar los resultados de los volúmenes por átomo para estas fases en la figura 2.9, queremos destacar la comparativa que hemos hecho de los volúmenes obtenidos para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  a 1091 K para todos los compuestos. En la figura 2.12 se representa el volumen de la *fase  $\beta$*  respecto al de la *fase  $\alpha$*  y encontramos una perfecta correlación lineal entre ambos volúmenes. Nótese que en el caso del  $Nd_2(MoO_4)_3$  con la estructura del  $La_2(MoO_4)_3$  hemos dividido su volumen  $V$  entre tres pues:  $V(La_2(MoO_4)_3) \approx 3 \cdot V(\alpha-Eu_2(WO_4)_3)$ . También hemos calculado el incremento del volumen de la *fase  $\beta$*  respecto de la *fase  $\alpha$*  y lo hemos representado frente al radio iónico. Este cambio de volumen está correlacionado con la disminución de las temperaturas de transición  $\alpha - \beta$  cuando aumenta el radio iónico (Brixner *et al.*, 1971).

Por otra parte, Morozov *et al.* (Morozov *et al.*, 2014), con muestras sintetizadas por reacción de estado sólido de soluciones sólidas  $RE_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R \equiv Gd, Sm$ ), también obtuvieron mezcla de fases  $\alpha$  y  $\beta'$  cuando se enfriaba la *fase  $\beta$*  de alta temperatura a 5 K/min. La transformación de la *fase  $\alpha$*  a la  $\beta'$  da lugar a un notable aumento ( $\approx 24\%$ ) del volumen de la celda unitaria para todas las soluciones sólidas  $RE_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R \equiv Sm, Gd$ ), valor muy similar al calculado en este trabajo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

86 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

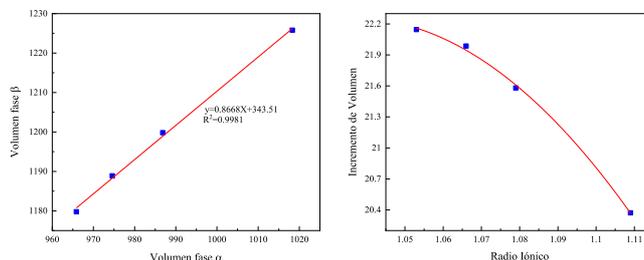


Figura 2.12: (Izquierda) Volumen de la fase  $\beta$  respecto al de la fase  $\alpha$ . (Derecha) Incremento del volumen de fase  $\beta$  con respecto a la fase  $\alpha$  frente al radio iónico con una línea para seguir la vista.

Con el propósito de profundizar en los mecanismos de la transición reversible  $\alpha - \beta$  y  $\beta - \alpha$ , se ha representado la dependencia con la temperatura de los espaciados interplanares de ambas fases para todos los compuestos (Fig. 2.13). Nos hemos centrado en las direcciones cristalográficas donde estos espaciados se corresponden con distancias interatómicas Ln-Ln, Mo-Mo y Ln-Mo y con los picos de difracción más intensos (planos de mayor densidad atómica). Nótese que los valores presentados han sido tomados tanto calentando como enfriando. No hemos detectado ningún “colapso” de direcciones cristalográficas equivalentes en ambas fases, lo que confirma de que trata de una transición ( $\alpha - \beta$  o  $\beta - \alpha$ ) reconstructiva.

La evolución del espaciado de la fase  $\beta$  es muy similar para los cuatro compuestos y todos los espaciados aumentan con la temperatura a un ritmo lento. En el caso de la fase  $\alpha$  se observa que los datos del molibdato de Gd son de peor calidad, en realidad se trata de datos de la fase  $\alpha$  durante el 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento porque no se obtuvo la fase  $\alpha$  al descender la temperatura (no se midieron más ciclos). Para el molibdato de Eu la fase  $\alpha$  coexiste a muchas temperaturas con la fase  $\beta$ . En el caso del Nd, con la fase LaMo, se observan muchas más reflexiones de Bragg que para la fase  $\alpha$ , al tratarse de una celda tres veces mayor. A temperaturas intermedias, se observa un decrecimiento de los espaciados, especialmente en el molibdato de Eu, con más datos medidos. A temperaturas bajas, el espaciado aumenta en varias direcciones cristalográficas, y disminuye en otras. Este comportamiento es habitual en compuestos que derivan de la chelita. El comportamiento anómalo de las chelitas moduladas ha sido explicado para los molibdatos de Eu, Sm y Nd (Guzmán-Afonso et al., 2011b; Guzmán-Afonso et al., 2012; Laref, 2018). A temperaturas muy altas se observan anomalías, probablemente debido a la pérdida de estabilidad y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

formación de la fase  $\beta$ .

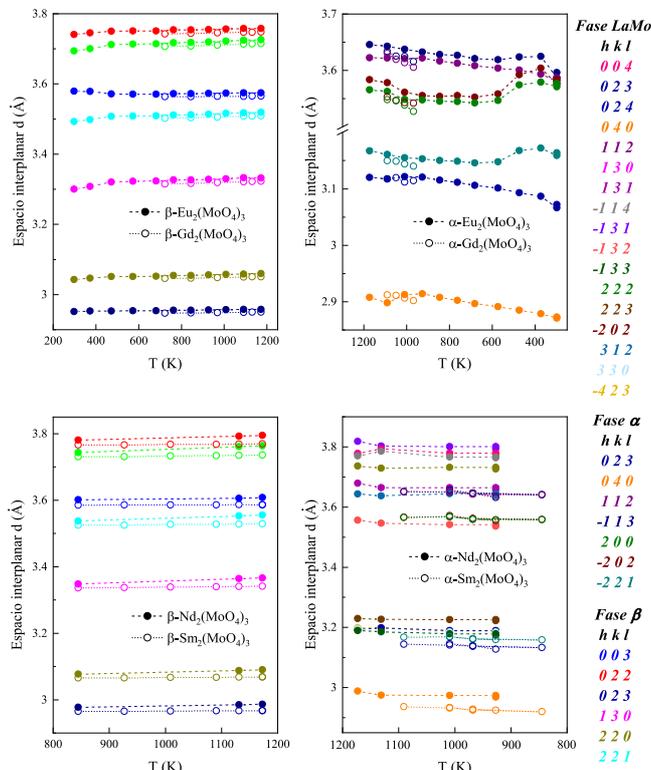


Figura 2.13: Espaciados interplanares en las estructuras  $\beta$  y  $\alpha$  de los compuestos  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv Eu$  y  $Nd$  ( $\bullet$ ),  $Gd$  y  $Sm$  ( $\circ$ )) a diferentes ciclos de enfriamiento-calentamiento.

La transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  cambia los poliedros de coordinación para los cationes de tierras raras de  $LnO_8$  a  $LnO_7$ . A diferencia de la fase  $\alpha$  con estructura de tipo chelita, la estructura  $\beta$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  no contiene bandas  $\cdots\{[LnO_8][LnO_8]\} - \{[LnO_8][LnO_8]\} - \cdots$ . Los poliedros de lantánidos forman dímeros aislados. Para entender mejor los mecanismos que llevan a la transición  $\alpha - \beta$  o  $\beta - \alpha$  nos fijaremos en la figura 2.14, una vista que contiene los ejes  $b$  (fase  $\alpha$ ) y  $c$  (fase  $\beta$ ) en la dirección vertical. Llamaremos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

[A, -A, TA, -TA, A y -A] a la secuencia de filas de tetraedros de la *fase  $\alpha$*  (izquierda) y [B, -B, TTB, B y -B] a la secuencia de filas de tetraedros de la *fase  $\beta$*  (derecha). Nótese que la secuencia continúa y es compatible con la periodicidad de la red. En relación a la disposición y orientación de los tetraedros, las filas A y B, son muy similares. También, la disposición de los tetraedros de las filas -A y -B es similar, pero la orientación respecto a las filas A y B es opuesta respecto a las direcciones *b* y *c* respectivamente. Se observa que las filas B y -B están más distanciadas que las A y -A. Las filas TA y -TA tienen los tetraedros trasladados en la dirección horizontal del plano de la figura y son mutuamente opuestas (respecto a la orientación de los tetraedros), se pintan más rojizos. La fila TTB, con dos traslaciones en las direcciones *a* y *b* de los tetraedros respecto de las filas B y -B, se coloca en medio de las filas TA y -TA, cambiando definitivamente la secuencia (se pintan más rojizos). Los cambios de distanciamiento a lo largo de los ejes *b* (*fase  $\alpha$* ) y *c* (*fase  $\beta$* ) hacen que, en el mismo espacio (*h* y *h'*), hay una fila menos para la *fase  $\beta$* . Para que vuelvan a coincidir las filas A y B hay que multiplicar por 3 el parámetro *b* de la *fase  $\alpha$*  y por 4 el parámetro *c* de la *fase  $\beta$*  (o  $\beta'$ ). También se observa que los contactos entre los molibdatos de las filas A y -A y TA y -TA son similares a los de las filas B y -B.

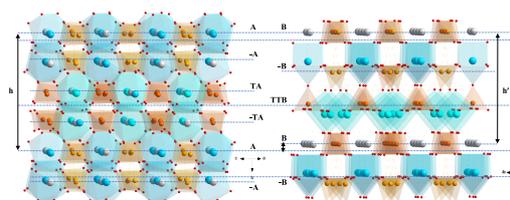


Figura 2.14: Vista de las estructuras de la *fase  $\alpha$*  (izquierda) y la *fase  $\beta$*  (derecha) para visualizar la secuencia de filas a lo largo de la dirección *b* y *c*, respectivamente.

Para explicar lo que sucede con los poliedros de coordinación de los lantánidos, debemos tener en cuenta la posición de las vacantes catiónicas descritas por Arakcheeva *et al.* (Arakcheeva and Chapuis, 2008) para las chelitas moduladas y por Morozov *et al.* (Morozov *et al.*, 2014) para las fases  $\beta$  y  $\beta'$ . En la figura 2.14 estas posiciones se dibujan como átomos grises. En la *fase  $\alpha$*  las vacantes se colocan a la misma altura que los lantánidos. En la *fase  $\beta$* , se observa que las vacantes pertenecen siempre a las filas B y que los lantánidos se colocan ligeramente por encima de los tetraedros en las filas -B y ligeramente por debajo de las filas TTB. La conectividad entre ellos cambia respecto de la *fase  $\alpha$* .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Estos cambios los explicamos con la figura 2.15, donde mostramos los planos perpendiculares a  $b$  que contienen las filas A y -A (*fase  $\alpha$* ) y los planos perpendiculares a  $c$  que forman las filas B y -B (*fase  $\beta$* ). Se observan cambios de orientación de los tetraedros de la *fase  $\beta$*  respecto de la  $\alpha$  y se mantiene su conectividad haciendo zig-zag (líneas discontinuas naranjas). Los poliedros  $REO_8$  en la *fase  $\alpha$*  se conectan dos a dos a lo largo del eje  $a$  (vertical en la figura) haciendo zig-zag (líneas discontinuas azules) en la vertical de la figura y cada par de ellos se conectan a una vacante catiónica. Nótese que los poliedros no están a la misma altura (respecto a la dirección perpendicular a la figura). En la *fase  $\beta$* , persiste el contacto de los lantánidos con la vacante haciendo zig-zag (líneas azules) en la vertical de la figura, pero esta vez los cationes están a la misma altura y la vacante a otra altura (en el mismo plano de la figura). Compárese con la figura 2.14.

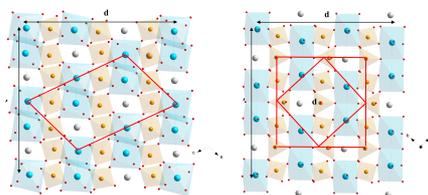


Figura 2.15: Proyecciones de las filas A y -A de la estructura  $\alpha$  (izquierda) las filas B y -B de la estructura  $\beta$  (derecha) en las direcciones  $b$  y  $c$ , respectivamente. En rojo se dibujan las celdas unidad en una vista perpendicular al eje  $b$  (*fase  $\alpha$* ) y al eje  $c$  (*fase  $\beta$* ).

En la figura 2.16 se muestran los planos perpendiculares a  $b$  que contienen las filas TA y -TA (*fase  $\alpha$* ) con conexiones de los poliedros verticales (similar a los planos de la fig. 2.15), y los planos perpendiculares a  $c$  que contienen las filas TTB, pero con conexiones de los poliedros horizontales. Esto tiene que ver con el desplazamiento de los tetraedros de la fila TTB en la dirección de la diagonal del plano  $ab$ . Cada tetraedro de la fila B queda conectado diagonalmente con tres tetraedros de la fila TTB. Las vacantes de la *fase  $\beta$*  se mantienen en las mismas posiciones que en las filas B y -B. Este comportamiento es similar al que ocurre entre las filas -A con TA y -TA con A. La *fase  $\beta$*  queda como si estuviera rotada  $90^\circ$  respecto de la *fase  $\alpha$*  (Fig. 2.16). Definitivamente los cambios más decisivos de la *fase  $\beta$*  respecto a la *fase  $\alpha$*  son: la formación de la fila de tetraedros TTB en la *fase  $\beta$*  y la reorganización de los lantánidos, que se mantienen a la misma altura, con las vacantes para formar dímeros que son perpendiculares a los de la fila -B. La misma discusión se puede realizar si comparamos la *fase  $\beta$*  con la *fase LaMo*, teniendo en cuenta que la distribución de vacantes y lantánidos es diferente.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

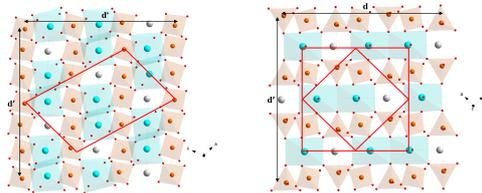


Figura 2.16: Proyecciones de las filas TA y -TA de la estructura  $\alpha$  (izquierda) y las filas TTB y B de la estructura  $\beta$  (derecha) en las direcciones  $b$  y  $c$ , respectivamente. En rojo se dibujan las celdas unidad en una vista perpendicular al eje  $b$  (*fase*  $\alpha$ ) y al eje  $c$  (*fase*  $\beta$ ).

Finalmente queremos hacer una última aportación en relación con los mecanismos de transición entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . En una transición de fase reconstructiva, no existe una relación de grupo entre las simetrías de las dos fases cristalinas. El paso de una fase a la otra requiere una deformación significativa y/o grandes desplazamientos atómicos. Cualquier descripción detallada de una transición de fase reconstructiva debe tratar dos cuestiones: 1) ¿Cómo se desplazan los átomos de una estructura a la otra? 2) ¿Qué camino siguen los átomos entre estas dos estructuras? (Stokes and Hatch, 2002). A partir de las comparativa realizada entre las fases  $\alpha$  y  $\beta'$  quedaría resuelta la primera cuestión que se refiera al mapeo, es decir cómo se relacionan ambas estructuras. Hemos elegido una supercelda  $(a, b, c)$  con la mínima simetría perteneciente a un subgrupo espacial común ( $P2$ ). Ambas estructuras estarían relacionadas teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones matriciales entre los parámetros de la celda  $\alpha$  ( $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ ) y de la celda  $\beta$  ( $a_\beta, b_\beta, c_\beta$ ).

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 2 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\alpha \\ b_\alpha \\ c_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \\ -3 & 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\beta \\ b_\beta \\ c_\beta \end{pmatrix}$$

También podemos encontrar la relación de la *fase LaMo* (de parámetros  $a_{LaMo}, b_{LaMo}, c_{LaMo}$ ) con la *fase*  $\beta$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2/9 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{LaMo} \\ b_{LaMo} \\ c_{LaMo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \\ -3 & 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\beta} \\ b_{\beta} \\ c_{\beta} \end{pmatrix}$$

Tales celdas tendrían unas dimensiones aproximadamente de  $30 \times 30 \times 40 \text{ \AA}$ . En relación con las figuras 2.14, 2.15 y 2.16 tendríamos que  $a \approx 2d$ ,  $b \approx 2d'$  ( $d \approx d'$ ) y  $c \approx 3h \approx 4h'$ .

La segunda cuestión es más complicada de resolver y tiene que ver con los desplazamientos atómicos reales y las interacciones que se producen durante la transición de fase y no la abordaremos en este trabajo.

### 2.3.3 Tratamiento térmico específico para el $Nd_2(MoO_4)_3$

Por último, tenemos que añadir que se detecta una mezcla de fases, entre la fase  $\alpha$  y la fase  $LaMo$  en el último ciclo de calentamiento del  $Nd_2(MoO_4)_3$  a la temperatura de 968 K (Fig. 2.17). Dicha mezcla se consiguió partiendo desde la fase  $\beta'$  a temperatura ambiente y subiendo la temperatura bruscamente al ritmo de 30 K/min. En principio se esperaba obtener la fase  $LaMo$ , sin embargo, para sorpresa nuestra, aparecieron unos picos que podían identificarse como fase  $\alpha$ . Al realizar el refinamiento, no se consiguieron buenos resultados, no se ajustaban bien todos los picos. Entonces pensamos que podría tratarse de la formación de una fase incommensurable, similar al  $Pr_2(MoO_4)_3$  (Logvinovich et al., 2010). En ese caso, al dibujar parte de la estructura de la fase incommensurable, los autores distinguen lo que denominan *defectos de apilamiento* en una típica estructura de chelita modulada del tipo  $La_2(MoO_4)_3$ . Si incluimos un vector de modulación para la fase  $LaMo$ , el resultado mejora, pero todavía los picos asociados a la fase  $\alpha$  no se refinan bien. Entonces, también incluimos un vector de modulación para dicha fase y el refinamiento mejora mucho. Por tanto, la mezcla de fases podrá ser compatible con la formación de dos fases incommensurables en la que los *defectos de apilamiento* pueden ser de diferente tipo, compatibles con cada una de las fases coexistentes.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

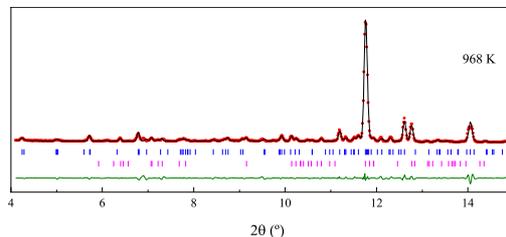


Figura 2.17: Refinamientos del  $Nd_2(MoO_4)_3$  a 968 K. Se indican los datos observados experimentales (rojo), calculados (negro) y la diferencia entre ellos (oliva). Además de las posiciones de Bragg para la fase modulada del  $La_2(MoO_4)_3$  (azul) y la fase modulada de  $\alpha-Eu_2(WO_4)_3$  (magenta).

Revisando los resultados de Popov *et al.* (Popov *et al.*, 2021), observamos que las fases incommensurables que proponen para casi toda la serie de lantánidos que forman parte de los compuestos con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  tienen vectores de modulación en los que la componente de  $b^*$  disminuye según el radio del lantánido. Nosotros podemos explicarlo como el paso de la fase  $LaMo$  a la  $\alpha$  al disminuir la componente de  $b^*$  desde  $8/9$  a  $2/3$ . En la figura 2.18 se observa el cambio en la organización de las vacantes para los vectores de modulación:  $q = 2a^*/3 + 2b^*/3$ ,  $q = 2a^*/3 + 0.7b^*$ ,  $q = 2a^*/3 + 0.75b^*$ ,  $q = 2a^*/3 + 0.8b^*$ ,  $q = 2a^*/3 + 0.85b^*$  y  $q = 2a^*/3 + 8b^*/9$ . Se parte de bandas infinitas de lantánidos y vacantes que forman la fase  $\alpha$ , primera figura (Fig. 2.18a). En la segunda figura (Fig. 2.18b) se forman unos pocos defectos de apilamiento se rompen las columnas de vacantes formándose agrupamientos marcados con rectángulos naranja. En las siguientes situaciones intermedias van aumentando los defectos, con agrupamientos de vacantes cada vez más cortos (marcados con rectángulos naranja), hasta llegar a la estructura del  $La_2(MoO_4)_3$  con varios defectos, penúltima figura (Fig. 2.18d), donde se aprecian bandas de tres vacantes unidas dos a dos y situadas de forma escalonada y que se han resaltado en la figura 2.18 de color amarillo (Fig. 2.18e y 2.18f). Esto tiene que ver con la forma de las bandas de poliedros de lantánidos en la dirección diagonal de la chelita. Así, en la fase  $\alpha$  tendríamos dos cadenas de lantánido y una de vacantes y en la estructura del  $La_2(MoO_4)_3$  se combinan hexámeros emparejados escalonados con trímeros de vacantes conectados y también escalonados (Fig. 2.10). Popov *et al.* encuentran también la componente incommensurable en la otra dirección de la chelita tetragonal en las fases incommensurables que proponen (Popov *et al.*, 2021); esto complica el modelo pues aparecen nuevos defectos en la otra diagonal de la estructura chelita (la componente de  $a^*$ ). En esta dirección se combinan vacantes y no se conectan con poliedros del lantánido, así que los posibles defectos son más difíciles de asumir.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

93 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

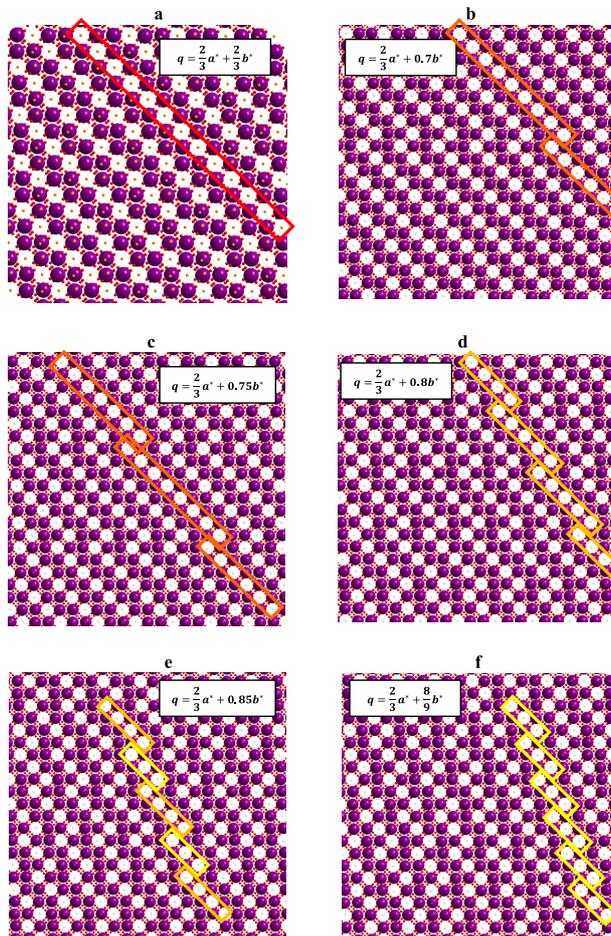


Figura 2.18: Proyecciones en la dirección  $b$  de diferentes fases incommensurables con grupo superespacial  $I112/b$ . Aumento progresivo de la componente  $b'$  desde 0.6667 a 0.8889 correspondientes a las fases  $\alpha$  y LaMo formándose defectos de apilamiento. En rojo las columnas de vacantes de la fase  $\alpha$ , con diferentes tonos de naranja los agrupamientos de vacantes en las fases intermedias y en amarillo los agrupamientos de vacantes de la fase LaMo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Nosotros proponemos una mezcla de fases  $\alpha$  y  $La_2(MoO_4)_3$  que, a su vez, podrían ser incommensurables sólo respecto de la componente de  $b^*$ . Esto puede explicarse por la formación de defectos al calentar muy rápidamente la fase  $\beta'$  que pasa a fase  $\beta$  y luego se transforma en la mezcla de chelitas moduladas incommensurables. Estos defectos también los hemos observado al aplicar presión en la fase  $\alpha$  de los volframatos  $RE_2(WO_4)_3$  (Sabalisk et al., 2021). Serían necesarios experimentos exhaustivos de microscopía electrónica de alta resolución para confirmarlo. Es menos posible que se formen molibdatos intermedios una vez que se ha consolidado la fórmula con estequiometría  $RE_2(MoO_4)_3$ . Nosotros solo hemos observado descomposición en los molibdatos con otra estequiometría al aplicar presión a la fase  $\beta'$  tal como veremos en el capítulo 4. Sin embargo, otros autores deben considerar la formación de fases intermedias si parten de óxidos u otros precursores en sus experimentos.

## 2.4 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presenta un estudio “*in situ*” de la síntesis de estado sólido y las transiciones de fase de cuatro molibdatos de tierras raras con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv Nd, Sm, Eu$  y  $Gd$ ). Se monitorizaron los experimentos de termodifracción utilizando radiación sincrotrón para realizar un seguimiento detallado de la formación y transiciones de fase que aparecen en cada uno de los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Un importante logro fue la identificación y refinamiento de la celda cristalina de todas las fases y mezclas obtenidas. Por tanto, se pudo conocer el rango de estabilidad térmica de todas ellas para las temperaturas medidas.

Durante el primer ciclo de calentamiento (con velocidades entre 3 K/min y 5 K/min), desde temperatura ambiente hasta 1173 K, se formaron todos los compuestos con estequiometría  $RE_2Mo_3O_{12}$ , a partir de los óxidos de partida:  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$  con composición 1:3. Antes de los 773 K se detectaron, en los difractogramas de todos los compuestos, molibdatos no estequiométricos, (también llamados “intermedios”) con estructuras del tipo  $Eu_4Mo_7O_{27}$  y  $Eu_2Mo_4O_{15}$ , mezclados con los óxidos. En el caso de los compuestos con Nd también se detecta el tipo estructural  $Pr_2Mo_4O_{15}$ . Se confirmó la formación de la fase  $LaMo$  (en los compuestos con Nd) a 927 K y la fase  $\alpha$  (en el resto de compuestos) a más baja temperatura, a 886 K, en los molibdatos de Eu y Gd. Las fases  $\beta$  se visualizaron a 1091 K (para los molibdatos de Gd y Eu) y a 1073 K (para los molibdatos de Nd y Sm), tal y como se esperaba.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

95 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Se explica la formación de todas estas *fases*, especialmente la coexistencia de los molibdatos “intermedios” con los óxidos y su estabilidad en función de la temperatura, teniendo en cuenta: 1) el cálculo del volumen por átomo de todas las fases y mezclas donde se conserva la estequiometría de partida; que fue siempre mayor que el correspondiente a la mezcla de óxidos y aumentó con la temperatura desde el volumen de las fases más densas de tipo chelita modulada hasta la *fase*  $\beta$  más abierta. 2) Se proponen mecanismos de formación de todos estos molibdatos al estudiar motivos estructurales comunes, en particular la disposición y conexión de los dímeros que forman los poliedros de coordinación de los lantánidos.

Para los demás ciclos de calentamiento y enfriamiento, se confirmaron las transiciones reversibles  $\alpha \leftrightarrow \beta$  y  $LaMo \leftrightarrow \beta$  y la dependencia de la temperatura de transición con el radio iónico y con la velocidad de calentamiento o enfriamiento. Enfriamientos muy rápidos (incluyendo el “quenching”) no permitían detectar la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  (o  $LaMo$ ). También se detectaron por primera vez, por difracción de rayos X “*in situ*”, las transiciones  $\beta \rightarrow \alpha$  y  $\beta \rightarrow LaMo$ , obtenidas al calentar la *fase*  $\beta'$  desde temperatura ambiente. Con ello se confirmó la completa reversibilidad de estas transiciones de fase reconstructivas. La identificación y refinamiento de estas fases permitió determinar sus rangos de estabilidad térmica y se aclaró mucha de la controversia que aparece en la bibliografía, a veces muy reciente. Además, impulsamos el estudio de los mecanismos de transición reconstructiva comparando la estructura cristalina de estas *fases*. Se propone una supercelda común perteneciente a un grupo espacial subgrupo las fases  $\alpha$  (o  $LaMo$ ) y  $\beta$ , donde los contactos entre tetraedros  $MO_4$  son muy similares. Es necesario recurrir a las posiciones de las vacantes de tierra rara para comparar ambas estructuras.

Según el tratamiento térmico en las diferentes síntesis se forman molibdatos no estequiométricos mezclados con óxidos y diferentes fases de chelitas moduladas. Esto hace muy complejo identificar todos los picos de difracción que aparecen después de la síntesis incompleta de estos compuestos. Una vez se han formado las fases  $\alpha$ ,  $LaMo$  o  $\beta'$ , con nuevos ciclos de enfriamientos y calentamientos muy rápidos, no se forman molibdatos no estequiométricos. Se ha constatado que pueden formarse mezclas de *fase*  $\alpha$  (o  $LaMo$ ) y  $\beta$  y de fases chelita moduladas commensurables-incommensurables. Las fases moduladas tienen diferentes vectores de onda  $q = 2a^*/3 + fb^*$  ( $2/3 < f < 8/9$ ), dependiendo del radio iónico, y están asociadas a la formación de defectos producidos por la reorganización de los lantánidos y sus vacantes catiónicas durante el proceso térmico.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

96 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Conclusiones del capítulo

65

En definitiva, para el continuo enriquecimiento de materiales con propiedades nuevas o mejoradas de interés tecnológico, se necesita una síntesis dirigida y racional que requiere el análisis de los productos intermedios producidos en la síntesis de estado sólido, a veces muy difíciles de identificar y aislar.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

97 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

98 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

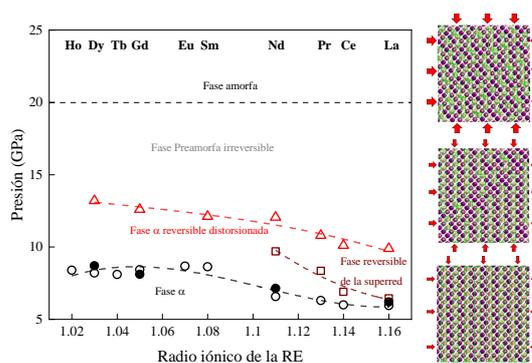
Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Capítulo 3

### Papel de las tierras raras y sitios vacantes en la compresión anómala de volframatos $RE_2(WO_4)_3$ con la estructura de chelita modulada



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

99 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### Resumen

Los experimentos de difracción de rayos X a altas presiones combinando fuentes convencionales y radiación sincrotrón, junto con simulaciones teóricas, nos han permitido reflejar la compresión anómala de toda la familia  $\alpha$ - $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv La - Ho$ ), con estructura de chelita modulada (fase  $\alpha$ ). La clase de materiales investigada es de gran interés debido a su peculiar comportamiento estructural con la temperatura y la presión, muy buscado para aplicaciones especializadas de alta tecnología. Los datos experimentales se analizaron mediante refinamientos de perfil completo y se complementaron con métodos computacionales basados en cálculos de energía total DFT para un subconjunto de las muestras investigadas. Tanto en los experimentos como en las simulaciones teóricas se observó un cambio inusual en las curvas de compresión de los parámetros de red  $a$ ,  $c$  y  $\beta$ . En particular, en todos los compuestos estudiados el parámetro de red  $a$  disminuye con la presión hasta un valor mínimo y luego aumentaba al continuar la compresión. La evolución de la presión de los patrones experimentales de DRX y de los parámetros de celda está correlacionada con el radio iónico del elemento de tierras raras: 1) los volframatos más ligeros de La-Nd sufrieron dos transiciones de fase, y ambas presiones de transición disminuyeron al aumentar el radio iónico de la tierra rara. Los patrones de DRX de la primera fase de alta presión pudieron indexarse con vectores de propagación paralelos al eje  $a$  (triplicando la celda unitaria). A presiones más elevadas, los parámetros de red de la segunda fase (denominada fase pre-amorfa) mostraron poca variación con la presión. 2) Los volframatos más pesados, del Sm al Dy, sufren una transición a la fase pre-amorfa sin ninguna fase intermedia. Se investigó la reversibilidad de ambas transiciones de fase. Los cálculos DFT apoyan esta respuesta inusual de las estructuras cristalinas bajo presión y arrojan luz sobre el mecanismo estructural de la compresibilidad lineal negativa (NLC) y el ablandamiento resultante. La dependencia de la presión de las modificaciones estructurales está relacionada con la inclinación, junto con una pequeña elongación y alineación, de los tetraedros  $[WO_4]^{2-}$ . Estos cambios se correlacionan con los de las cadenas alternas  $RE \cdots RE \cdots RE$  y los bloques de vacantes catiónicas dispuestos a lo largo del eje  $a$ . Los posibles defectos de apilamiento que surgen entre ellos, ayudaron a explicar esta compresión anómala y la amorfización inducida por presión (PIA). Dichos mecanismos se compararon con otras familias ferroelásticas de molibdatos, niobatos, vanadatos y otros compuestos con motivos estructurales similares clasificados como "hinge frames".

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

100 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 3.1 Introducción

Además de las posibles aplicaciones por las propiedades físicas relacionadas, el rico polimorfismo de los molibdatos y volfratos de tierras raras los convierte en buenos ejemplares a la hora de investigar nuevos conceptos sobre la física de las transiciones de fase y propiedades estructurales como la expansión térmica negativa (NTE), la compresibilidad lineal negativa (NLC) (Zaoui and Sekkal, 2002), el ablandamiento (Cairns and Goodwin, 2015; Cairns et al., 2013) y la amorfización inducida por la presión (Sharma and Sikka, 1996).

En particular, cuando se estudie el efecto de la presión en los materiales cristalinos, la búsqueda de nuevos materiales NLC ha sido un punto clave muy reciente. Solamente se tiene que cumplir que sean anisótropos y que tengan motivos estructurales específicos responsables de dicho efecto anómalo. Cairns y Goodwin (Cairns and Goodwin, 2015) los clasificaron en 4 grupos: compuestos con transiciones de fases ferroelásticas, con inclinaciones poliédricas correlacionadas, sistemas helicoidales y sistemas moleculares flexibles.

Podemos destacar, entre los compuestos inorgánicos más conocidos con NLC del último grupo, a tres tipos de estructuras estratificadas (en capas): el  $KBe_2BO_3F_2$  (Yu et al., 2017), el  $(NH_4)_2V_3O_8$  (Grzechnik et al., 2011) y el  $BiB_3O_6$  (Dinnebier et al., 2009) y (Kang et al., 2015) con módulos de volumen de 31, 35 y 38 GPa, respectivamente. La competencia entre las distancias  $K \cdots F$  y  $V \cdots O$  y los ángulos  $K \cdots F \cdots K$  y  $V \cdots O \cdots V$  y la estructura de “collapsible umbrella” ( $BiB_3O_6$ ) da lugar a la dependencia no monótona de la presión del parámetro  $a$  causando la singular compresión negativa. El primero de estos compuestos muestra una compresión negativa experimental en el rango de 3 a 10 GPa ( $\beta_a = -50 \text{ TPa}^{-1}$ ), alcanzando la amorfización a 45 GPa. El  $(NH_4)_2V_3O_8$ , experimenta una transición de fase en el rango de 2.5 y 3.5 GPa con un colapso de volumen del 3% tras el cual el parámetro de red  $a$  se expande ( $\beta_a = -50 \text{ TPa}^{-1}$ ) (Mariathasan, Finger, and Hazen, 1985). El  $BiB_3O_6$  muestra una respuesta NLC única, grande y persistente (de 0 a 6.5 GPa) ( $\beta_a = -6.4 \text{ TPa}^{-1}$ ) (Kang et al., 2015). Por encima de la presión crítica de 6.5 GPa, se produce una transición de fase estructural en la que todos los parámetros de red tienen una compresibilidad positiva. Su estructura cristalina puede describirse como una estructura estratificada que consiste en capas alternas de aniones de borato y cationes de bismuto, donde el par solitario en el  $Bi^{3+}$  actúa como “umbrella stands” (Zaoui and Sekkal, 2002).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

101 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En el primer y segundo grupo podemos integrar a varios compuestos con estructuras tipo chelita y estructuras afines donde aparecen fases ferroelásticas. La respuesta a la compresión se ha estudiado en los volfratos  $BaWO_4$ ,  $SrWO_4$  y  $CaWO_4$  con la estructura fergusonita a alta presión (fase ferroelástica). La rotación (inclinación) de los grupos de  $[WO_4]^{2-}$  implica el comportamiento anisotrópico de los dos parámetros de la red que tienen la misma longitud en la fase de chelita (fase paraelástica) y esto da lugar a un coeficiente de NLC para uno de ellos (Errandonea and Manjón, 2008; Panchal et al., 2017) a mayor presión. También se ha estudiado intensamente durante la última década la secuencia de estructuras a alta presión para la mayoría de los vanadatos de tierras raras (Errandonea, 2015). En condiciones ambientales, los vanadatos de tierras raras cristalizan en la estructura tetragonal de tipo circón, con la excepción del  $LaVO_4$  (Ermakova et al., 2014; Varghese et al., 2020). Bajo una compresión moderada, estos compuestos sufren transformaciones a fases más densas: la estructura tipo monacita para los iones de tierras raras más grandes, y la estructura tipo chelita para los más pequeños. Sin embargo, no se ha reportado la compresión lineal negativa para sus parámetros de red, aunque en algún caso se puede detectar en sus gráficos. En la familia de los niobatos, el compuesto más estudiado ha sido el  $LaNbO_4$ . Se puede seguir con detalle la evolución de su estructura cristalina bajo presión (Mariathasan, Finger, and Hazen, 1985) y temperatura (Sarin et al., 2014). Se ha medido una compresión y expansión anómalas del parámetro  $a$  al aumentar la presión o la temperatura, respectivamente, y se ha relacionado con la rigidez de los grupos de  $NbO_4^{3-}$ . Hay menos estudios estructurales bajo alta presión para los niobatos ferroelásticos en comparación con otras familias (Hou et al., 2014; Pellicer-Porres et al., 2017). En particular la amorfización no ha sido reportada hasta ahora para ninguno de sus miembros.

En definitiva, el estudio sistemático de las familias de compuestos con la misma estructura cristalina es crucial para comprender plenamente su respuesta a la temperatura y la presión. Para ello nos interesa identificar los motivos estructurales que contribuyen en los mecanismos que son responsables de los efectos anómalos y su correlación con las propiedades físicas. Por ejemplo, en la familia de compuestos  $RE_2(MO_4)_3$  ( $M \equiv Mo$  y  $W$ ), se ha estudiado la relación del parámetro  $a$  con la expansión térmica negativa y con las propiedades eléctricas de las fases  $\alpha$  del  $Nd_2(MoO_4)_3$ , del  $Sm_2(MoO_4)_3$  y del  $Eu_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2011b; Guzmán-Afonso et al., 2012; Laref, 2018). Además, se ha observado la NLC del parámetro de red  $a$  para las fases  $\alpha$  del  $Tb_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2014), del  $Eu_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2015) y del  $La_2(WO_4)_3$  manifestando comportamientos diferentes (Sabalisk et al., 2014). En consecuencia, parece

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

102 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Métodos 71

interesante la ampliación de los estudios de alta presión a la familia completa  $RE_2(WO_4)_3$  con fase  $\alpha$ .

Por otro lado, como se explicará en el siguiente capítulo, existe interés por la amorfización de los molibdatos y volframatos de tierras raras debido a la evidencia de la PIA en la fase  $\beta'$   $-Gd_2(MoO_4)_3$  (Keve, Abrahams, and Bernstein, 1971) a presiones muy bajas (alrededor de 5 GPa), y la aparición de una transición de fase que tiene lugar antes de la amorfización. Se han realizado más estudios para investigar si la comprensión de la fase  $\beta'$  da lugar a la fase  $\alpha$  más densa. Hasta donde sabemos, los molibdatos con fase  $\alpha$  que se han estudiado son el  $Nd_2(MoO_4)_3$ , el  $Tb_2(MoO_4)_3$  y el  $Eu_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2014; Guzmán-Afonso et al., 2015; Jayaraman et al., 1997; Le Bacq et al., 2011). Y el único volframato estudiado a alta presión es el  $La_2(WO_4)_3$ , que experimenta dos transiciones de fase a alta presión (que son distinguibles) compatibles con resultados de los cálculos de primeros principios. La primera transición es reversible y puede explicarse como una mezcla de fases  $\alpha$  que teóricamente tienen entalpías similares. La segunda transición de fase es irreversible y se ha llamado “pre-amorfa”. No se ha determinado su estructura porque se considera que se han producido defectos de apilamiento asociados a las vacantes catiónicas (Sabalisk et al., 2014). El papel que desempeñan estas vacantes catiónicas estequiométricas debe investigarse ya que este tipo de familias de compuestos con estructuras denominadas moduladas establecen un puente entre los materiales cristalinos perfectos y los defectuosos, cuyas propiedades pueden variar ampliamente.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Cálculos *ab initio*

Se han realizado cálculos de energía total utilizando el marco de la teoría funcional de la densidad (DFT) *ab initio* para  $La_2(WO_4)_3$ ,  $Nd_2(WO_4)_3$ ,  $Gd_2(WO_4)_3$  y  $Dy_2(WO_4)_3$ . Se implementó en código VASP (Blöchl, 1994; Kresse and Furthmüller, 1996; Kresse and Hafner, 1993; Kresse and Joubert, 1999) y se utilizó la aproximación de gradiente generalizado para la energía de intercambio y correlación (Perdew et al., 2008). Para cada material y para cada volumen fijo se realizó una optimización geométrica completa en condiciones hidrostáticas tanto de la forma de la celda como de las posiciones atómicas. Todos los cálculos se realizaron a temperatura de 0 K.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

103 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 3.2.2 Síntesis

Se prepararon diez volfratos RE  $\equiv$  La-Ho (excluyendo el Pm, un elemento radiactivo) por la ruta convencional de reacción en estado sólido a partir de los correspondientes óxidos de alta pureza  $RE_2O_3$  (Alfa Aesar, 99,99%) y  $H_2WO_4$  (Aldrich, 99%). Los óxidos de tierras raras se calcinaron antes de su uso a 1173 K durante 8 horas. Los reactivos se pesaron, según la composición estequiométrica deseada, se mezclaron y se homogeneizaron en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos se prensaron para producir muestras con forma de disco aplicando 100 MPa de presión uniaxial. Dichas muestras se calentaron dos veces durante 7 horas a 1273 K en atmósfera de aire y se volvieron a tratar térmicamente a 1273 K durante 15 horas después de volver a molerlos. Se enfriaron con una velocidad moderada de 100 K/h para alcanzar los 323 K y se mantuvieron a esta temperatura en el horno durante 24 h. Tras este tratamiento térmico, las muestras se sacaron del horno para su posterior análisis.

### 3.2.3 Difracción de Rayos X en condiciones ambientales

Para identificar la fase  $\alpha$  y comprobar la pureza de la muestra, se midieron los patrones de rayos X en condiciones ambientales, mediante barrido continuo con un paso de  $1^\circ/\text{min}$  en el rango angular  $10 < 2\theta < 80$ , utilizando un difractómetro PANalytical XPert PRO (modo Bragg-Brentano). Se utilizó un monocromador primario de Ge(111) y un detector X'Celerator para la radiación de cobre  $K\alpha_1$  (generada a 40 kV y 30 mA). Se identificó la conocida fase  $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$  (Templeton and Zalkin, 1963) en todos los compuestos.

### 3.2.4 Difracción de polvo a altas presiones en XCALIBUR

Las mediciones de difracción de rayos X por dispersión angular se realizaron con un difractómetro *Xcalibur*. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un detector CCD Atlas de 135 mm colocado a 110 mm de la muestra utilizando radiación de molibdeno  $K\alpha_1:K\alpha_2$ . El haz de rayos X se colimó con un diámetro de 300  $\mu\text{m}$ . Las intensidades observadas se integraron en función de  $2\theta$  para obtener los patrones de difracción unidimensionales convencionales. Los tiempos de exposición fueron típicamente de 1 hora. Las celdas de diamante utilizadas para estos experimentos permitieron acceder a un rango angular de  $4\theta = 50^\circ$ . Se utilizó el software *CrysAlis* (versión 171.34.49, Oxford Diffraction Limited) para la recogida y reducción preliminar de los datos. Esta configuración experimental se ha utilizado previamente para caracterizar con éxito las fases de alta presión de otros óxidos en el mismo rango de presión (Bandiello et al., 2012; Sabalisk et al., 2014).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

104 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Métodos 73

Las mediciones de alta presión en muestras policristalinas de  $La_2(WO_4)_3$ ,  $Ce_2(WO_4)_3$ ,  $Pr_2(WO_4)_3$  y  $Nd_2(WO_4)_3$  se realizaron en una celda de yunque de diamante (DAC) Merrill-Bassett modificada hasta una presión de 18 GPa. Se utilizaron dos yunques de diamante, con tamaños de 800 y 500  $\mu m$ , y juntas de acero inoxidable con agujeros de 400  $\mu m$  y 150  $\mu m$  de diámetro, respectivamente, y un espesor de 50  $\mu m$ . Las muestras de polvo de volframato blanco se colocaron dentro de los agujeros dentro de una mezcla 4:1 de metanol/etanol, que se utilizó como medio transmisor de presión. Se realizaron varios experimentos en las condiciones mencionadas bajo compresión y descompresión a presiones desde condiciones ambientales hasta alrededor de 18 GPa sin llegar a la amorfización (Veáse Tabla B3.1 del Anexo B).

### 3.2.5 Difracción de polvo a altas presiones en ALBA

Se realizaron dos experimentos diferentes (con códigos: 2012010246 y 2012100359, en adelante ALBA1 y ALBA2, respectivamente) con radiación sincrotrón en la línea de luz MSPD04 de ALBA (Barcelona, España) mediante técnicas de difracción de rayos X de dispersión angular utilizando radiación monocromática  $\lambda=0.4246(1)$  Å y  $\lambda=0.4183(3)$  Å, respectivamente. Los datos se recogieron utilizando un detector CCD Rayonix SX165, situado a 300-400 mm de la muestra con 20 s de tiempo de exposición y  $4^\circ$  en el ángulo de rotación  $\varphi$ . Las presiones se generaron con diferentes celdas de yunque de diamante. Se utilizaron: a) dos minicélulas de Bragg de EasyLab Co. con un ángulo de apertura de  $85^\circ$  y equipadas con juntas de acero, y b) un MiniDAC fabricado en la Universidad de Paderborn, con un ángulo de apertura de  $40^\circ$  y equipado con juntas de Inconel X-750. En estos experimentos se utilizó una mezcla de metanol-etanol-agua (16:3:1) como medio transmisor de presión y se midió la presión *in situ* utilizando la misma técnica estándar de rubí descrita anteriormente (Veáse Tabla B3.2 del Anexo B).

### 3.2.6 Difracción de polvo a altas presiones en DIAMOND

El polvo policristalino se midió con una fuente de radiación de sincrotrón ( $\lambda=0.4130(2)$  Å, tras el último refinamiento) equipada con un detector de placa de imagen MAR345 en la línea de luz I15 del sincrotrón Diamond Light Source (código del experimento: EE8617). Las muestras se cargaron en la célula de presión de yunque de diamante (MiniDAC de la Universidad de Paderborn), con un ángulo de apertura de  $40^\circ$ , equipada con juntas de inconel y utilizando una mezcla de metanol-etanol-agua 16:3:1 como medio transmisor de presión. La presión *in situ* se midió como se describe en los experimentos anteriores. En este equipo estudiamos tres muestras:  $Eu_2(WO_4)_3$ ,  $Tb_2(WO_4)_3$  y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

105 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

$H_{O_2}(WO_4)_3$ .

### 3.3 Análisis de datos

Las intensidades recogidas se integraron en función del ángulo  $2\theta$  utilizando el software Fit2D (Hammersley et al., 1996). Los patrones de DRX recogidos en condiciones ambientales se refinaron mediante el método Le Bail (Le Bail, 2005) utilizando el software FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993) y partiendo de los parámetros estructurales del  $\alpha\text{-Eu}_2(WO_4)_3$ .

En comparación con los medidos en condiciones ambientales, la DRX de polvo a alta presión presenta varios inconvenientes y el refinamiento paramétrico simultáneo tiene varias ventajas (Halasz, Dinnebier, and Angel, 2010). En consecuencia, cada conjunto de patrones 1D (para un volframato de tierra rara) se refinó utilizando este procedimiento. Los parámetros iniciales de la celda fueron los teóricos a todas las presiones. Estos se refinaron simultáneamente y de forma restringida para cada compuesto, considerando múltiples fases a diferentes presiones con sus correspondientes patrones. En el último refinamiento no había parámetros restringidos.

Los parámetros del perfil se refinaron a partir de la función de resolución instrumental (Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voight con asimetría de divergencia axial) donde se refinaron los parámetros U y X, relacionados con las microdeformaciones y el tamaño de grano o dominio. Para mejorar el refinamiento en la fase intermedia y en la fase denominada “pre-amorfa”, se indexaron tentativamente posibles picos satélites utilizando vectores de propagación, como se verá más adelante. El ajuste de la presión-volumen a una ecuación de estado se comprobó además con el software EOSFit7-GUI (Gonzalez-Platas et al., 2016).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

106 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 3.4 Resultados y discusión

#### 3.4.1 Estructura de chelita modulada de la fase $\alpha$

Todos las muestras materiales  $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$  y  $Ho$ ) cristalizan en la fase  $\alpha$  en condiciones ambientales. Se identificaron algunos picos de impurezas en el  $Ce_2(WO_4)_3$  y en el  $Dy_2(WO_4)_3$ , tales como óxidos de partida ( $WO_3$  o  $RE_2O_3$ ) siendo irreconocibles en los experimentos bajo presión. Además, se detectaron impurezas de  $RE_2W_2O_9$  en algunos casos para el  $Sm_2(WO_4)_3$ , el  $Eu_2(WO_4)_3$  y el  $Gd_2(WO_4)_3$  (Fig. 3.1).

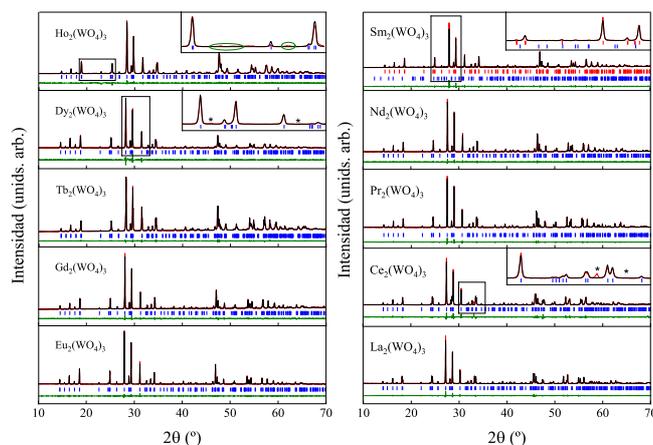


Figura 3.1: Refinamientos Rietveld para los compuestos estudiados  $\alpha$ - $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce$  y  $La$ ), con las intensidades observadas (rojo) y las calculadas (negro). Las posiciones de Bragg se representan en barras verticales (azul). Los asteriscos indican los picos de impurezas (óxidos) que no se han refinado ( $Dy_2(WO_4)_3, Ce_2(WO_4)_3$ ) y las que se refinaron corresponden al  $Sm_2(WO_4)_3$ . Los picos característicos de la fase  $\gamma$  mixta ( $Ho_2(WO_4)_3$ ) están ampliados.

En la Fig. 3.2 se muestra la estructura cristalina a lo largo del eje  $b$ : la celda de la chelita está marcada con líneas naranjas y la celda de la fase  $\alpha$  está marcada en verde, con las vacantes en los sitios de volframato alineadas a lo largo del eje  $a$ . Se muestran los contactos más cortos entre los átomos de Eu. Esta simetría permite definir la celda unitaria de dos maneras, de forma similar a los compuestos ferroelásticos, eligiendo dos parámetros de red diferentes  $c$  o  $c'$  relacionados por:  $c' = c - a$  (ver las líneas negras discontinuas en la Fig. 3.2).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

107 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

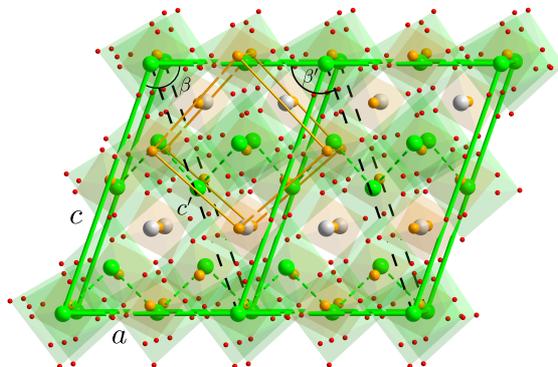


Figura 3.2: Vista del eje  $b$  de la estructura  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ . Las líneas naranja y verde muestran la celda de la chelita y la celda unitaria de la fase  $\alpha$ , respectivamente. Los átomos de W y Eu y sus correspondientes tetraedros y poliedros están coloreados en verde y naranja, respectivamente. En negro y discontinua se pinta otra posible elección de la celda.

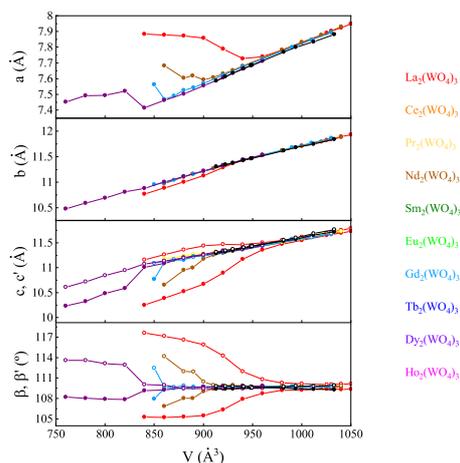


Figura 3.3: Dependencia del volumen con los parámetros de red experimentales de los compuestos  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{RE} \equiv \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tb y Ho}$ ) a temperatura ambiente (negro) y teóricos para La (rojo), Nd (amarillo), Gd (azul) y Dy (violeta). Los círculos abiertos indican los parámetros  $c'$  y  $\beta'$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

La dependencia del volumen de los parámetros de red experimentales obtenidos por nosotros y los teóricos se muestran en la figura 3.3 y en la tabla 3.1, se comparan los parámetros de red obtenidos en condiciones ambientales. Se puede observar cómo todos los parámetros ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) disminuyen monótonamente cuando el volumen aumenta de La a Ho (debido a los radios iónicos). En el caso de los compuestos simulados:  $La_2(WO_4)_3$ ,  $Nd_2(WO_4)_3$ ,  $Gd_2(WO_4)_3$  y  $Dy_2(WO_4)_3$ , también se observa una disminución de los parámetros de red con el aumento del volumen, hasta cierto volumen en el que los parámetros  $a$ ,  $c$  y  $\beta$  cambian de comportamiento. Este cambio empieza a volúmenes mayores para los volfratos con tierras raras de radios iónicos mayores.

Tabla 3.1: Parámetros de red  $a_0$  GPa (approx.) a partir de resultados experimentales (de rutina y bajo presión) y teóricos.

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
<b><math>La_2(WO_4)_3</math></b>					
<i>Exp. rutina 0 GPa</i>	7.8829(2)	11.8443(3)	11.7238(3)	110.103(1)	1027.93(4)
<i>Exp. 0.0 GPa</i>	7.871(3)*	11.828(5)*	11.643(6)*	110.103(1)*	1023.2(4)*
<i>Teor. 0.0 GPa</i>	7.910*	11.789*	11.670*	109.468*	1026*
<b><math>Nd_2(WO_4)_3</math></b>					
<i>Exp. rutina 0 GPa</i>	7.7698(2)	11.6214(3)	11.5366(3)	109.547(2)	981.67(4)
<i>Exp. 0.0 GPa</i>	7.756(7)	11.60(2)	11.51(2)	109.4(2)	977(2)
<i>Teor. -0.54 GPa</i>	7.930	11.882	11.721	109.672	980
<i>Teor. 1.09 GPa</i>	7.879	11.795	11.655	109.660	960
<b><math>Gd_2(WO_4)_3</math></b>					
<i>Exp. rutina 0 GPa</i>	7.6653(2)	11.4341(3)	11.3941(4)	109.541(2)	941.13(5)
<i>Exp. 1.5 GPa</i>	7.614(2)	11.35(1)	11.345(1)	109.69(1)	923.6(2)
<i>Teor. -0.38 GPa</i>	7.798	11.664	11.541	109.405	940
<i>Teor. 1.40 GPa</i>	7.726	11.518	11.436	109.152	920
<b><math>Dy_2(WO_4)_3</math></b>					
<i>Exp. rutina 0 GPa</i>	7.6135(2)	11.3474(3)	11.3208(3)	109.452(2)	922.21(4)
<i>Exp. 0.16 GPa</i>	7.563(1)	11.2751(2)	11.236(2)	109.22(2)	904.7(2)
<i>Teor. -0.20 GPa</i>	7.713	11.535	11.471	109.835	920
<i>Teor. 1.6 GPa</i>	7.663	11.438	11.403	109.866	900

También se representan los parámetros  $\beta'$  y  $c'$  que se definen en la fase  $\alpha$  (ver Fig. 3.3) para mostrar el comportamiento anisotrópico cuando las muestras son sometidas a alta presión. Se observa una excelente correlación entre los efectos de la presión química: dependencia de los parámetros de red con el volumen de la celda unidad (debido a la contracción del lantánido) y la dependencia de los parámetros de celda simulados con el volumen teórico impuesto. Aprovecharemos esta correlación para expresar la dependencia de los parámetros de red respecto a los volúmenes experimentales, evitando la sobreestimación o subestimación de los parámetros teóricos cuando los comparamos al re-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

109 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

presentarlos frente a la presión. Teniendo en cuenta las anomalías presentadas en el plano *ac* en los compuestos simulados al disminuir el volumen (la presión) y para proporcionar una discusión más completa de la compresibilidad de los parámetros de la celda unidad, mostraremos las direcciones de compresión mínima y máxima en dicho plano.

### 3.4.2 Evolución con la presión de los picos de Bragg

En la figura 3.4 se muestran los patrones de DRX y algunos refinamientos como los relativos a los compuestos  $La_2(WO_4)_3$ ,  $Nd_2(WO_4)_3$ ,  $Gd_2(WO_4)_3$  y  $Dy_2(WO_4)_3$ . Las figuras correspondientes a los restantes compuestos se muestran en el Material Suplementario (Figs. B3.1 del Anexo B).

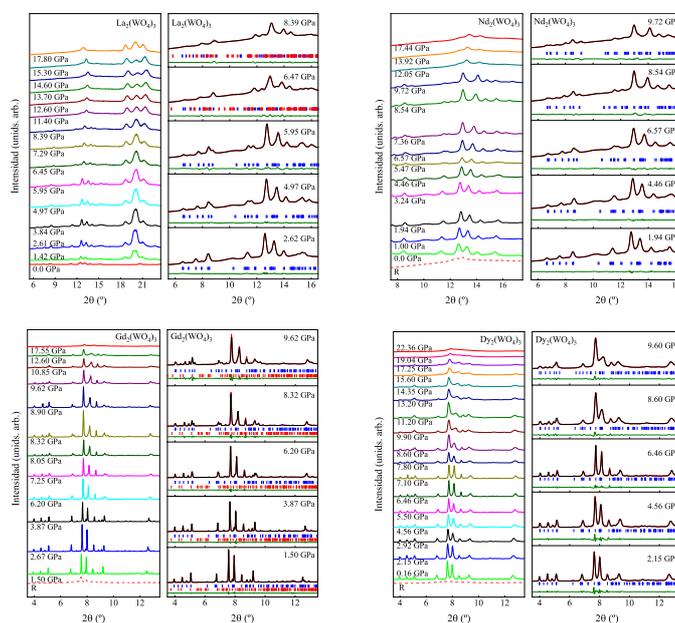


Figura 3.4: A la izquierda, patrones de difracción de los compuestos seleccionados (RE ≡ La, Nd, Gd y Dy) a diferentes presiones en GPa. A la derecha, se representan los patrones refinados a presiones seleccionadas con las intensidades experimentales (líneas en rojo), calculadas (líneas en negro), las reflexiones de Bragg para la fase  $\alpha$  (barras en azul) y los picos satélites (barras en rojo).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Los difractogramas recogidos en condiciones hidrostáticas pudieron ajustarse con celdas unitarias promedio dentro del grupo espacial monoclinico  $C2/c$  (correspondiente a la fase  $\alpha$ ). Los refinamientos Le Bail fueron de buena calidad (Ver Tabla B3.2). Además, la figura 3.5 muestra el espaciado interplanar  $d_{hkl}$  teórico (círculos rellenos) y el  $d_{hkl}$  experimental (círculos abiertos) frente al volumen de la celda, observándose un excelente acuerdo.

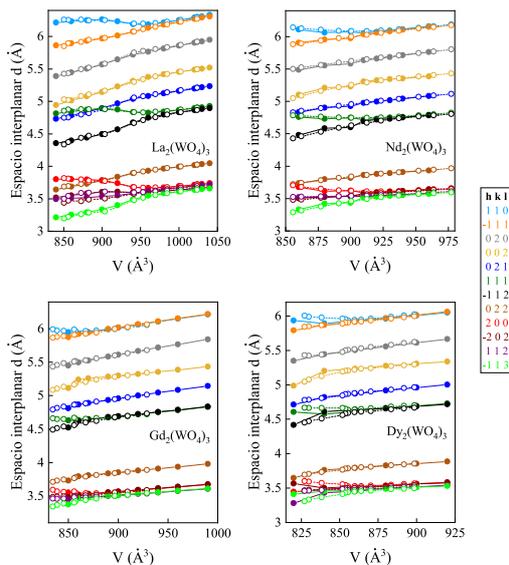


Figura 3.5: Dependencia teórica y experimental del volumen de diferentes distancias interplanares  $d_{hkl}$  para la celda  $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv La, Nd, Gd$  y  $Dy$ ). En todos los casos los círculos rellenos corresponden a valores teóricos mientras que los círculos vacíos son resultados experimentales.

Los resultados del experimento *Xcalibur* para los cuatro compuestos más ligeros fueron muy similares. Se observó un desdoblamiento inesperado que comienza a 3.8 GPa para el  $La_2(WO_4)_3$ ; a 4.65 GPa para el  $Ce_2(WO_4)_3$ ; a 5.38 GPa para el  $Pr_2(WO_4)_3$ ; y a 6.57 GPa para el  $Nd_2(WO_4)_3$ , indicando una pequeña deformación de la celda unidad, que se confirmó debido al comportamiento anisotrópico del espaciado interplanar. Al aumentar la presión (hasta 6.45 GPa para el  $La_2(WO_4)_3$ , 6.00 GPa para el  $Ce_2(WO_4)_3$ , 8.35 GPa para el  $Pr_2(WO_4)_3$  y 9.7 GPa para el  $Nd_2(WO_4)_3$ ) aparecieron reflexiones satélites, las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

más destacadas entre  $2\theta = 12^\circ$  y  $14^\circ$ . Dichos picos pudieron ser indexados y refinados con el vector  $q = \mathbf{a}^*/3$ . La aparición de estos nuevos picos débiles no afecta a la evolución de las reflexiones principales y sus respectivas distancias  $d_{hkl}$  (Fig. 3.5). Todos estos cambios pueden considerarse como una primera transición de fase en la que el parámetro de celda  $\mathbf{a}$  se triplica y la simetría se conserva en el mismo grupo espacial. La nueva fase pertenece a un subgrupo maximal *klassengleich* con índice = 3. Se han probado sin éxito todos los posibles supergrupos máximos con índice = 2. Este resultado es compatible con la coexistencia de dos o más fases  $\alpha$  con el mismo grupo espacial, de acuerdo con el hallazgo en el  $La_2(WO_4)_3$  mediante cálculos *ab initio* de múltiples estructuras relacionadas con entalpías similares (Sabalisk et al., 2014). Además, la fase  $\alpha$  se recuperó después de la descompresión desde 7.44 GPa para el  $La_2(WO_4)_3$ , reforzándose la hipótesis de una transición de fase de segundo orden reversible.

Hasta las presiones mencionadas, los picos de difracción continúan desplazándose hacia ángulos más altos como es de esperar para un material con ordenamiento de largo alcance que se comprime. Aunque, en torno a 11 GPa y hasta la máxima presión alcanzada alrededor de unos 18 GPa, la acción de las tensiones desviatorias asociadas a las condiciones no hidrostáticas puede afectar a la calidad de los patrones de difracción (deteriorando la relación señal/fondo y produciendo un ensanchamiento de las líneas (Klotz et al., 2009)). Persisten patrones similares por encima de 11.4 GPa para el  $La_2(WO_4)_3$ , de 12.70 GPa para el  $Ce_2(WO_4)_3$ , de 14.90 GPa para el  $Pr_2(WO_4)_3$ , y de 13.90 para el  $Nd_2(WO_4)_3$ . A partir de estas presiones, los cambios observados en los perfiles de difracción sugieren que se ha producido una nueva transición de fase. A partir de estas presiones, nos referiremos a la fase “pre-amorfa”. Durante la despresurización desde: 17.8, 17.7, 17.3 y 17.4 GPa para el  $La_2(WO_4)_3$ , el  $Ce_2(WO_4)_3$ , el  $Pr_2(WO_4)_3$  y el  $Nd_2(WO_4)_3$ , respectivamente, la fase “pre-amorfa” presentó difractogramas similares a los medidos a 11.4, 12.70, 12.90 y 13.90 GPa, respectivamente, mostrando una degradación irreversible de la señal de difracción. Sin embargo, cuando se recuperan las condiciones ambientales, los picos, ahora más anchos y degradados, de la fase “pre-amorfa” se desplazan a ángulos más bajos, lo que indica cierta relajación estructural.

Los experimentos para el  $La_2(WO_4)_3$  (ALBA1) de 0 a 10.2 GPa y el  $Nd_2(WO_4)_3$  (ALBA2) de 0.75 a 15.9 GPa confirmaron la compresión anómala de estos compuestos, en la que se producen dos transiciones de fase: los picos satélites aparecen a las mismas presiones y se recuperó parcialmente la fase  $\alpha$  tras la descompresión.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

112 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Para los compuestos más pesados,  $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv Sm-Ho$ ), describimos un comportamiento ligeramente diferente. La figura 3.4 y las figuras B3.1, del Anexo B, muestran la evolución de la presión de los patrones de DRX en estos tipos de compuestos, donde se aprecian datos de mayor calidad que en los experimentos anteriores, debido a la radiación sincrotrón.

En cuanto a los compuestos medidos en los experimentos ALBA2, no se observó ninguna transición de fase clara, aunque la compresión es más anisotrópica a presiones más altas que a más bajas. Algunos picos se desdoblaron a 7.14 GPa para el  $Sm_2(WO_4)_3$ , a 7.1 GPa para el  $Eu_2(WO_4)_3$ , a 7.25 GPa para el  $Gd_2(WO_4)_3$  y a 7.8 GPa para el  $Dy_2(WO_4)_3$ .

A 12.11 GPa para el  $Sm_2(WO_4)_3$ , antes de 15.20 GPa para el  $Eu_2(WO_4)_3$ , a 12.60 GPa para el  $Gd_2(WO_4)_3$ , y a 13.20 GPa para el  $Dy_2(WO_4)_3$ , los parámetros de red no se han refinado. Los picos de Bragg se han ensanchado y ha surgido una componente amorfa en el patrón. Por encima de estas presiones, en los casos en que se midieron presiones más altas (después de 17 GPa para el Gd y el Dy), persisten patrones similares sin un claro desplazamiento de los picos hacia ángulos bajos. Consideramos de nuevo la formación de una fase “pre-amorfa”, como en los volframatos más ligeros; también los datos se recogieron en condiciones no hidrostáticas. Cuando la presión disminuye, la fase inicial se recupera parcialmente.

En los experimentos realizados en el sincrotrón DIAMOND no fue posible alcanzar la fase “pre-amorfa” en el rango de presiones estudiado:  $Eu_2(WO_4)_3$  de 0.2 a 5.8 GPa;  $Tb_2(WO_4)_3$  de 0.3 a 8.5 GPa; y  $Ho_2(WO_4)_3$  de 0.4 a 8.4 GPa. Así, el proceso de descompresión resultó ser reversible para las tres muestras: todas ellas recuperan sus fases iniciales, independientemente del valor de la presión al inicio de la descarga. De forma similar, para otros volframatos más pesados, algunas reflexiones se desdoblaron a 7.6 GPa para el  $Tb_2(WO_4)_3$  y a 7.9 GPa para el  $Ho_2(WO_4)_3$ . Los resultados para los volframatos de Sm, Eu, Gd, Tb y Ho son similares a los estudios previos de DRX y de espectroscopia Raman bajo presión para los molibdatos:  $Eu_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2015; Le Bacq et al., 2011) y  $Tb_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2014; Jayaraman et al., 1997). No hay una transición de fase clara, pero estos compuestos muestran importantes anomalías entre 7-8 y 12-13 GPa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

113 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Como último resultado, se alcanzó la amorfización completa del  $Dy_2(WO_4)_3$  a 22.36 GPa (véase la Fig. 3.4) por primera vez en experimentos de difracción para volframatos. El proceso fue completamente irreversible. La muestra se despresurizó hasta 15 GPa manteniendo la fase amorfa. En experimentos anteriores, la fase  $\alpha$  siempre se obtuvo parcialmente después de la descompresión, probablemente porque nunca se alcanzó una amorfización completa. Para este compuesto también se refinaron los picos satélites que aparecían a 13.2 GPa con un vector de propagación  $q = \mathbf{a}^*/3$ , como en el caso de los otros volframatos más ligeros, pero a mayor presión. La aparición de estos nuevos picos débiles no afecta a la evolución de las reflexiones principales, cuyas distancias  $d_{hkl}$  coinciden con las teóricas (Fig. 3.5).

La irreversibilidad de la transición a la fase pre-amorfa podría estar relacionada con la formación de defectos de apilamiento, como se discutió en Sabalisk *et al.* (Sabalisk *et al.*, 2014). Este tipo de defectos se ha sugerido en el caso de la estructura incommensurable del  $Pr_2(MoO_4)_3$ , donde es posible la coexistencia de diferentes reordenamientos de las vacantes (Logvinovich *et al.*, 2010). Así, una fase completamente amorfa podría explicarse como un ensamblaje de un gran número de estructuras con defectos de apilamiento generadas a través de un mecanismo irreversible (Garg *et al.*, 2005). Este proceso es más factible y probablemente más abrupto cuando las vacantes tienen tamaños más grandes (tierras raras con radios iónicos más largos). El grado de recuperación depende de la presión máxima alcanzada y, por tanto, del grado de amorfización. En el caso de los volframatos de tierras raras con radios iónicos más pequeños, las transiciones de fase no son tan claras, ya que los defectos de apilamiento se desarrollan probablemente con mayor lentitud. Además, la amorfización en los molibdatos se espera en torno a los 20-25 GPa (Jayaraman *et al.*, 1997; Keve, Abrahams, and Bernstein, 1971), similar a la del  $Dy_2(WO_4)_3$ .

### 3.4.3 Compresión de la celda unidad y diagrama de fases

Como vemos en la Fig. 3.5, los espaciados  $d_{hkl}$  teórico y experimental manifiestan muy buen acuerdo con muy similar comportamiento anisotrópico. Para comparar los diferentes compuestos entre sí y buscar correlaciones más cuantitativas, seguiremos profundizando en estas anomalías estudiando el efecto sobre la compresión de los parámetros de red experimentales para la familia completa.

En la Fig. 3.6 se observa la evolución de los parámetros de red experimentales en función de la presión para los volframatos de La-Ho. La compresión monótona observada

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

114 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

de los parámetros de red experimentales indica que los compuestos de mayor radio iónico no experimentan ninguna transición de fase hasta 6.0, 7.2, 7.3 y 8.5 GPa, para los volframatos de La, Ce, Pr y Nd, respectivamente. Estas presiones corresponden al mínimo del parámetro  $a$ . A partir de ahí, aparecen picos satélites en los patrones mostrados en las Fig. 3.4 y Figs. B3.1 del Anexo B. A estas presiones, los cuatro compuestos experimentan una transición de fase en la que el volumen medio de la celda unidad se comprime en torno al 5, 4, 3 y 2.5 % para La, Ce, Pr y Nd, respectivamente.

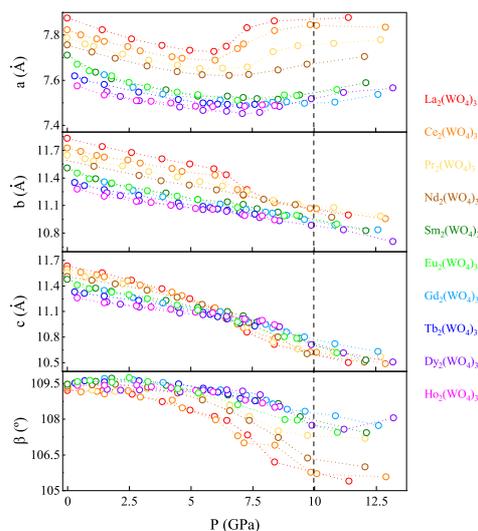


Figura 3.6: Parámetros de red  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\beta$  en función de la presión para la familia  $RE_2(WO_4)_3$  ( $RE \equiv La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$  y  $Ho$ ).

Después de esta primera transición, los parámetros de red experimentales  $a$  y  $c$  presentan una evolución más anisotrópica; el parámetro  $c$  disminuye rápidamente mientras que el parámetro  $a$  aumenta mostrando un comportamiento NLC, y el ángulo  $\beta$  experimenta un salto hacia ángulos bajos. Los coeficientes de compresibilidad para ambos parámetros de la red se estimaron en la región NLC (ver material suplementario de (Sabalisk et al., 2021)) alcanzando los valores máximos para el  $La_2(WO_4)_3$ :  $\beta_a = -3.5 \text{ TPa}^{-1}$  y  $\beta_c = 15 \text{ TPa}^{-1}$ . Observándose una clara correlación con los radios iónicos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

115 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

La compresibilidad de los parámetros  $a$  y  $c$  experimentales de la celda y el ángulo  $\beta$  para los volfratos de Sm-Ho es un poco diferente a la observada para los volfratos de La-Nd, con un comportamiento más suave a presiones moderadas y sin indicación de la primera transición de fase observada en la serie La-Nd, en línea con la discusión anterior sobre los patrones de difracción. Para estos volfratos más pesados, el mínimo del parámetro  $a$  tiene lugar a las presiones en las que se empezó a detectar un comportamiento más anisotrópico (a 7.14, 7.1, 7.25, 7.6, 7.8 y 7.9 GPa). Los coeficientes de compresibilidad para ambos parámetros se estimaron en la región NLC alcanzando los valores máximos para  $Dy_2(WO_4)_3$ :  $\beta_a = -6.5 \text{ TPa}^{-1}$  y  $\beta_c = 10 \text{ TPa}^{-1}$ ; En este caso la correlación de los coeficientes con los radios iónicos no es tan clara.

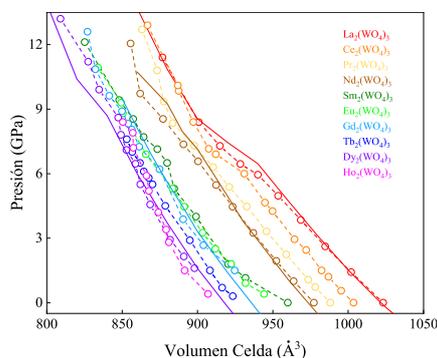


Figura 3.7: Curva P(V) para la familia  $RE_2(WO_4)_3$ .

En la Fig. 3.7 se representan las presiones medidas frente a los correspondientes volúmenes de las celdas unitarias. Para los ajustes se utilizó la ecuación de estado de segundo orden de Birch-Murnaghan para la fase de baja presión de todos los volfratos, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.2. Observamos una buena concordancia entre el resultado experimental y el teórico, además de un esperado aumento de la rigidez cuando disminuyen los radios iónicos. Sin embargo, existe un claro “ablandamiento” (disminución de la pendiente) para los compuestos más ligeros correspondientes al intervalo de presión en el que el parámetro de red  $a$  experimenta la NLC. El compuesto  $Dy_2(WO_4)_3$ , con un coeficiente negativo mayor entre los compuestos más pesados, también muestra un “ablandamiento” teórico a presiones más altas, que no se observa claramente en los resultados experimentales.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Finalmente, en la Fig. 3.8 resumimos el posible rango de presiones para las diferentes fases de la familia  $\alpha$ - $RE_2(WO_4)_3$ . Además, el rango de presiones medidas se indica con una línea azul discontinua. Tanto la fase  $\alpha$  como la fase  $\alpha$  distorsionada (gran dispersión en los parámetros  $a$  y  $c$ ) se diferencian por la línea negra discontinua que se ajusta a las presiones (marcadas con círculos negros), correspondientes al mínimo del parámetro  $a$ ; los círculos abiertos indican la presión experimental y los círculos rellenos de negro indican las teóricas. Esta fase  $\alpha$  distorsionada no es una nueva fase real, pero la línea muestra que la compresión empieza a ser más anisotrópica a presiones más bajas para los compuestos de tierras raras con radios iónicos más grandes.

Tabla 3.2: Parámetros  $V_0$  y  $B_0$  de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de 2º orden en el rango de 0 a 5.0 GPa (arriba) y de 0 a 7.5 GPa (abajo).

	$V_0$ Exp.	$V_0$ Teórico	$B_0$ Exp.	$B_0$ Teórico
$La_2(WO_4)_3$	1023.2(8)*	1026(4)*	63.4(8)*	59.2(1)*
	1024.9(8)	1024.916(4)	60(1)	59.715(5)
	1024.9(8)	1024.917(3)	60(1)	59.715(4)
$Ce_2(WO_4)_3$	1003.8(5)		69(1)	
	1003.8(4)		68.7(6)	
$Pr_2(WO_4)_3$	989.2(6)		66(1)	
	991(1)		62(1)	
$Nd_2(WO_4)_3$	977.8(4)	978.9204(9)	68.8(7)	65.923(1)
	979(1)	978.9197(8)	66(1)	65.925(1)
$Sm_2(WO_4)_3$	954(5)		58(6)	
	951(4)		67(6)	
$Eu_2(WO_4)_3$	945(3)		69(6)	
	944(2)		74(4)	
$Gd_2(WO_4)_3$	941(1)	940.6188(8)	69(3)	70.925(1)
	941(1)	940.6179(7)	71(1)	70.928(1)
$Tb_2(WO_4)_3$	927(1)		74(3)	
	927.1(7)		76(1)	
$Dy_2(WO_4)_3$	920(1)	918.9301(8)	84(4)	93.010(3)
	919(2)	918.9303(7)	93(5)	93.009(1)
$Ho_2(WO_4)_3$	911(2)		86(8)	
	908(2)		104(8)	

Los cuadrados marrones indican las presiones a las que aparecieron los picos satélites y se refinaron considerando que el parámetro  $a$  se triplica; los cuadrados se ajustan con una línea discontinua marrón. Por encima de esta línea, los compuestos más ligeros (situados a la derecha en la Fig. 3.8) sufren una transición a la nueva fase denominada "superredes reversibles". Cuando los radios iónicos de las tierras raras de estos molibdatos aumentan, las transiciones de fase tienen lugar a mayores presiones. Los triángulos rojos oscuros

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

117 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

indican las presiones de la transición a la fase pre-amorfa, que se produce en todos los compuestos; estos triángulos se ajustan mediante una línea discontinua. Esta fase aparece a mayores presiones para los compuestos con radios iónicos más cortos de sus tierras raras. El menor desplazamiento de los picos de Bragg más anchos nos llevó a la conclusión de que, en torno a estas presiones, todos los compuestos experimentan una transición irreversible desde la fase  $\alpha$  distorsionada o la superred al estado “pre-amorfo”. En el caso del  $Dy_2(WO_4)_3$ , la transición a la fase de superred y a la fase “pre-amorfa” coinciden en la misma presión. Se espera que la fase amorfa se produzca en torno a los 20 GPa, aunque podría desarrollarse a presiones más bajas para los volfratos más ligeros, como es el caso de los molibdatos de tierras raras (Jayaraman et al., 1997; Le Bacq et al., 2011).

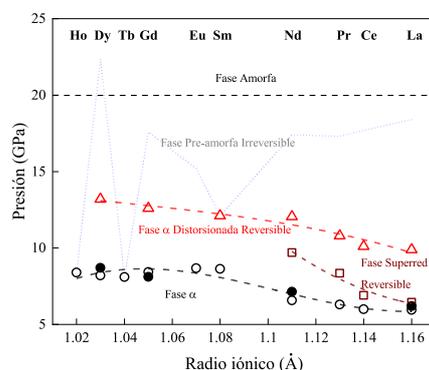


Figura 3.8: Diagrama de fases que representa las transiciones de fase y otras anomalías al comprimir la familia  $\alpha - RE_2(WO_4)_3$ . Los círculos negros abiertos (experimentales) y rellenos (teóricos) indican las presiones en la que el parámetro  $a$  es mínimo. Las presiones de la transición esperada a la fase de superred reversible se muestran con cuadrados marrones. Las presiones de la transición esperada a la fase pre-amorfa se muestran con triángulos rojos oscuros. Además, el rango de las presiones medidas se marca con una línea azul discontinua.

### 3.4.4 Mecanismos estructurales de la compresión y amorfización inducida por presión

Con ayuda de los cálculos teóricos que se han realizado, podemos ir más allá en la descripción del efecto de la presión sobre la fase  $\alpha$  y relacionar la inusual dependencia de la presión del parámetro  $a$  con la rotación-deformación de los grupos  $[WO_4]^{2-}$  y el desplazamiento de los cationes  $RE^{3+}$ . Con el fin de entender el origen estructural de las anomalías observadas, y en particular la expansión negativa del parámetro  $a$ , se ha examinado (en detalle) la estructura cristalina teórica de los compuestos estudiados a tres

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

presiones: por debajo de la máxima compresión (valor mínimo) del parámetro  $a$ , en el mínimo, y por encima de ese mínimo. En la Fig. 3.9 mostramos dos vistas de la estructura cristalina simulada de  $\alpha$ - $Dy_2(WO_4)_3$  que representan los principales movimientos de los átomos de RE y los grupos tetraédricos (una descripción similar es válida para los demás volframatos). A medida que aumenta la presión, los tetraedros menos simétricos giran en torno al eje  $b$  hasta que se alcanza la presión correspondiente al mínimo del parámetro  $a$ . En cambio, los tetraedros más simétricos se alargan a lo largo del eje  $a$ , por encima de esa presión. Con lo cual, estos tetraedros tenderán a conseguir una mejor alineación a lo largo del eje  $a$ , formando un empaquetamiento cristalino más compacto a mayores presiones.

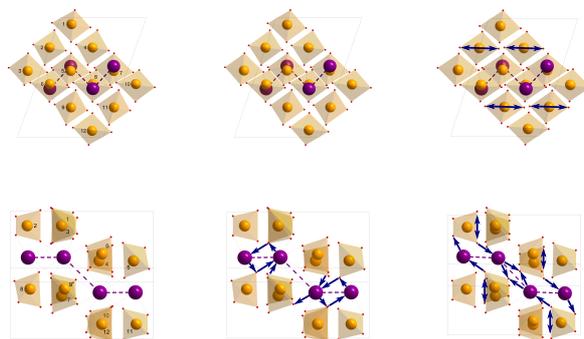


Figura 3.9: Simulación DFT de la estructura del  $Dy_2(WO_4)_3$  vista a lo largo del eje  $b$  (arriba) y a través del plano  $(-1, 0, 2)$  (abajo) a las tres presiones seleccionadas de 4.5 GPa (izquierda), 8.9 GPa (centro) y 16.8 GPa (derecha). Los átomos de Dy son de color púrpura y los de W son de color naranja. Los contactos  $Dy \cdots Dy$  más cortos se indican como líneas punteadas de color púrpura. Los contactos poliédricos  $Dy \cdots O$  se dibujan para seguir los movimientos más importantes: 1) Rotación de los tetraedros menos simétricos hasta alcanzar el mínimo del parámetro  $a$  y del ángulo  $RE \cdots RE \cdots RE$ . 2) Alargamiento de los tetraedros más simétricos mejorando su alineación a lo largo del eje  $a$  y llevando a la apertura del ángulo  $RE \cdots RE \cdots RE$ .

Comparando las estructuras a 0 GPa y a otras presiones, encontramos que las longitudes y ángulos de enlace en las unidades  $[WO_4]^{2-}$  son casi constantes (con variaciones inferiores al 2%) dentro del intervalo estudiado. Los grupos  $[WO_4]^{2-}$  parecen desplazarse de forma "rígida", mientras que la evolución de todas las longitudes y ángulos de los puentes de oxígeno  $RE(W) \cdots O \cdots RE(W)$  son más flexibles y nos ayudaría a explicar la rotación de los tetraedros y el desplazamiento de los átomos de tierras raras (menos enlazados que los átomos de W). En la fase  $\alpha$ , los átomos de oxígeno de ambos tetraedros que pertenecen a los puentes de oxígeno entre las dos tierras raras más cercanas forman cadenas en forma de zig-zag  $RE \cdots RE \cdots RE$  a lo largo de los ejes  $a$  y  $b$  (Fig. 3.8). Los

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

cambios en estos puentes juegan un papel importante en la alineación de los tetraedros a lo largo del eje  $a$ , lo que es compatible con la rotación y la alineación de los grupos rígidos  $[WO_4]^{2-}$  antes mencionadas. Esta descripción también puede entenderse como cambios en las cadenas que impulsan la rotación y el alargamiento de los grupos tetraédricos. La evolución de estos contactos singulares  $RE \cdots RE \cdots RE$  puede considerarse como la principal responsable de las anomalías observadas en el parámetro de red  $a$ . Se puede observar la dependencia teórica con la presión de las longitudes  $RE \cdots RE$  y de los ángulos  $RE \cdots RE$  (Fig. 3.10), en donde la dependencia de la presión de los ángulos es idéntica a la del parámetro  $a$  en estos rangos de presión. Estos dos tipos de distancias ( $RE \cdots RE$ ) disminuyen alcanzando un valor similar a la presión a la que el parámetro  $a$  alcanza su valor mínimo.

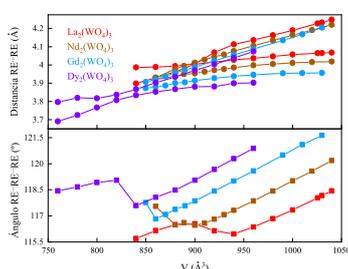


Figura 3.10: Dependencia de la presión con la distancia  $RE \cdots RE$  y con el ángulo  $RE \cdots RE \cdots RE$  para  $RE_2(WO_4)_3$ .

Si comparamos las presiones de transición y el porcentaje de colapso del volumen en la transición de los volframatos  $RE_2(WO_4)_3$  más ligeros, se observa que son similares a los encontrados en otros volframatos ( $AWO_4$ ,  $A \equiv Ba, Sr$  y  $Ca$ ) y en otros vanadatos y niobatos de tierras raras. Estas familias de compuestos comparten motivos estructurales tales como los tetraedros rígidos  $[XO_4]^{2-}$  y las chelitas moduladas que pueden considerarse estructuras ferroelásticas que derivan de la estructura chelita (fase paraelástica).

Si se compara la dependencia de la presión y la temperatura de las estructuras cristalinas en los molibdatos con la evolución teórica bajo presión en los volframatos, se observa que la presión experimental en el mínimo del parámetro  $a$  y los módulos de volumen experimentales y teóricos son ligeramente inferiores en los volframatos, de modo que estos son ligeramente más blandos que los molibdatos (también son menos densos). Por ejemplo, la dependencia anómala de la presión del parámetro  $a$  se ha explicado de forma

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

similar para  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2015). Además, se ha presentado una explicación similar en el caso de la dependencia térmica del parámetro  $a$  en los compuestos  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  y  $\alpha\text{-Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2011b; Guzmán-Afonso et al., 2012).

Generalizando, en comparación con otros tipos estructurales (en cierto modo relacionados con los puentes de oxígeno y las cadenas  $RE \cdots RE \cdots RE$ ), los mecanismos responsables de la compresión axial anisotrópica o negativa en los trimolibatos y trivolfamatos se sitúan entre los de los ferroelásticos más duros (volframatos, vanadatos y niobatos), dados por las inclinaciones poliédricas, y los de los compuestos más blandos con mayor expansión negativa surgida de la articulación de enlaces intramoleculares, incluyendo las cadenas helicoidales o en zig-zag que se describieron en la introducción.

Finalmente, se propone que la fase amorfa puede ser vista como una fase de chelita defectuosa de periodo largo modulado, de forma similar a como se han descrito algunos minerales de perovskita y zeolita a alta presión (Alabarse et al., 2015; Serghiou and Hammack, 1993). Más recientemente, Guo *et al.* (Guo et al., 2017) han encontrado cómo los defectos de apilamiento multiplican la longitud del eje  $c$  en la familia de los boratos de flúor y berilio, de forma similar a lo que se explica aquí. En los compuestos  $RE_2(\text{MoO}_4)_3$ , la apertura del ángulo  $RE \cdots RE \cdots RE$  desestabiliza la estructura y puede impulsar el desplazamiento de los cationes  $RE^{3+}$  hacia las vacantes, que se vuelven también más distorsionadas. Se produce así, un proceso irreversible, debido a que las vacantes, que originalmente estaban alineadas a lo largo de canales paralelos al eje  $a$  (los bloques indicados en la Fig. 3.11), pueden colapsar sufriendo un importante reordenamiento estructural. Esto puede describirse en términos similares a los utilizados por Logvinovich *et al.* (Logvinovich et al., 2010) para explicar los picos satélites que aparecen en condiciones ambientales en el  $Pr_2(\text{MoO}_4)_3$ : los canales regulares pueden ser interrumpidos por algunos defectos, que comprenden bloques de agrupaciones de vacantes. El umbral de amorfización se conseguiría con un aumento en el número de tales defectos. Los experimentos de DRX a alta presión muestran que todos los  $RE_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $RE \equiv \text{La-Ho}$ ) pueden volverse amorfos por encima de 20 GPa (que es una presión inferior a la observada para otros compuestos con estructura chelita o relacionados). Es difícil proporcionar valores precisos de la presión de amorfización para los diferentes compuestos y su correlación con el tamaño de la tierra rara, porque se midieron utilizando diferentes montajes experimentales e intervalos de presión. Se puede argumentar que la presencia de estos bloques de vacantes de tierras raras asociados a posteriores desplazamientos atómicos construye la fase “pre-amorfa” en

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

121 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

un proceso irreversible sin memoria de la estructura inicial. Nótese que la aparición y aumento de los picos satélites a mayores presiones puede estar relacionada con la pérdida de periodicidad causada por los defectos de apilamiento. En la Fig. 3.11 simulamos las etapas de este proceso para diferentes distribuciones de átomos de RE. En las primeras etapas de compresión se mantiene la fase  $\alpha$  (primer panel). En el segundo y tercer panel, los defectos forman nuevos bloques (racimos de vacantes) que van disminuyendo de tamaño.

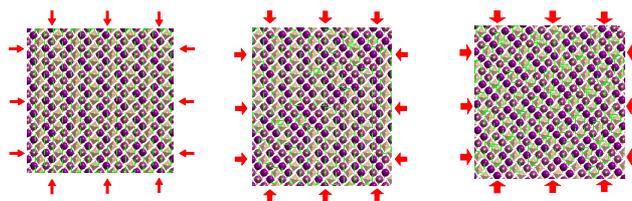


Figura 3.11: Diferentes ordenaciones de los átomos de tierras raras (violeta) y de las vacantes (interior de los rectángulos naranjas que dejan ver los tetraedros de  $[WO_4]^{2-}$  que se observan en  $\alpha - RE_2(WO_4)_3$  (izquierda) y simuladas con la métrica  $(0.63)a^* + (0.68)b^*$  (centro) y  $(0.5)a^* + (0.8)b^*$  (derecha).

### 3.5 Conclusiones del capítulo

Los análisis comparativos de cómo depende la presión experimental y teórica de los parámetros de red y de la estructura cristalina predicha, mostraron un excelente acuerdo, y revelaron lo siguiente: 1) a presiones bajas y moderadas (de 0 a 7.5 GPa) el comportamiento isotrópico de los compuestos de  $RE_2(WO_4)_3$  no muestra ningún cambio con la dependencia de la presión. 2) A partir de valores de presión entre 6 y 7.9 GPa (serie de volframatos de La - Ho) y del valor mínimo del parámetro  $a$  se produce un comportamiento más anisotrópico, incluyendo una compresión lineal negativa de dicho parámetro.

A partir de las coordenadas atómicas calculadas, describimos, con cierto detalle, el efecto de la presión sobre la fase  $\alpha$ , y la dependencia anómala de la presión del parámetro  $a$ , a través de la apertura de los ángulos  $RE \cdots RE \cdots RE$  y el acortamiento de los contactos  $RE \cdots RE$ . La inusual NLC se produce tras la rotación y alineación de los tetraedros de  $WO_4$ , bastante rígidos, a lo largo del eje  $a$ , y se correlaciona con el alargamiento de los tetraedros, impulsando el movimiento de los átomos de tierras raras en estas cadenas. Los resultados de un estudio comparativo con otros compuestos (con motivos estructurales similares y que muestran NLC) sitúan a esta familia entre las fergusonitas ferroelásticas (con unidades  $WO_4$  rígidas conectadas a poliedros  $REO_3$  más flexibles) y los compuestos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Conclusiones del capítulo 91

con estructuras de bisagra (en nuestro caso cadenas  $RE \cdots RE \cdots RE$ ) en los que destaca el NLC.

Además, los resultados experimentales muestran hasta dos posibles transiciones de fase. El comportamiento anómalo experimental de los parámetros de red es más notable en el caso de los volframatos de La – Nd. Se observó una primera transición de fase reversible entre 6 – 8.5 GPa que se distingue por un salto en los parámetros de celda y la aparición de la fase modulada (triplicada) y un comportamiento más anisotrópico (denominada fase de “superredes”). La segunda transición de fase es irreversible para todos los compuestos a 10.5 – 13.5 GPa y sin aparentes cambios importantes de volumen. Los parámetros de red son independientes de la presión en esta nueva fase “pre-amorfa”. Hemos explicado este comportamiento porque aparecen sucesivos defectos de apilamiento entre las cadenas  $RE \cdots RE \cdots RE$  y los bloques de vacantes formando *clusters* (de átomos RE y de vacantes). En general, esta transición se produce a presiones más bajas para los lantánidos con radios iónicos más grandes ya que el colapso del bloque de vacantes es más fácil de conseguir. A partir de los experimentos de descompresión, se verifica la irreversibilidad de esta transición. Aunque la PIA sólo se alcanzó completamente para el  $Dy_2(WO_4)_3$  (el único compuesto medido a presiones superiores a 20 GPa), este estudio infiere que los compuestos de  $RE_2(WO_4)_3$  alcanzan la PIA alrededor de esta presión. A su vez, los mecanismos descritos explicarían que estos compuestos alcanzan la amorfización a menor presión que otros compuestos con estructura chelita o similares.

Por último, cabe destacar el papel y la importancia de los defectos en las propiedades de los materiales. Los posibles defectos de apilamiento en nuestros materiales son compatibles con una modulación incommensurable asociada a cambios en las ocupaciones de sitios atómicos y vacantes. Hemos simulado diferentes grados de defectos para explicar la fase “pre-amorfa” calculando diferentes modulaciones de la estructura cristalina de la chelita con diferentes vectores de propagación. Esta familia de compuestos podría jugar un papel importante en la búsqueda de nuevos materiales o metamateriales con NLC más extrema o compresión cero y para la densificación de nuevos materiales defectuosos. El control de sus características estructurales (motivos estructurales y defectos) podría permitir obtener sólidos análogos con mejores propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas y termodinámicas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

123 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

124 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

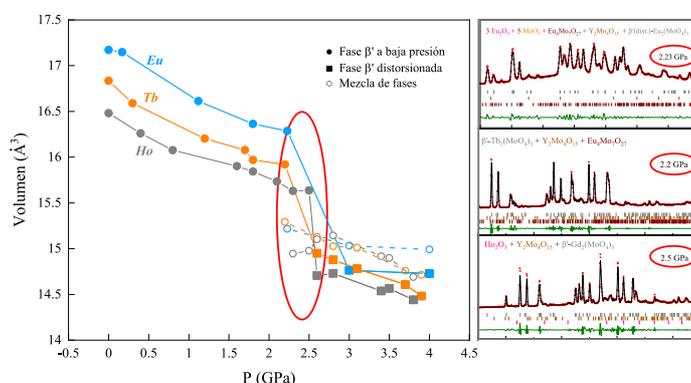
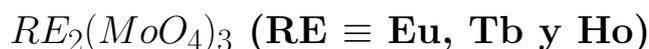
Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Capítulo 4

### Transiciones de fase y descomposición

antes de la PIA en compuestos



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

125 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### Resumen

La fase  $\beta'$  -  $Gd_2(MoO_4)_3$  es probablemente el material multiferroico más conocido que exhibe ferroelectricidad y ferroelasticidad en condiciones ambientales con un complejo diagrama de fases de temperatura-presión. En este capítulo, se revisará una gran parte de los estudios realizados bajo presión de la familia de compuestos ( $\beta'$  -  $RE_2(MoO_4)_3$  con  $RE \equiv Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$  y  $Ho$ ) incidiendo en la controversia sobre su amorfización a presiones relativamente bajas y la precedente transición a la denominada fase  $\delta$  (o serie de transiciones) en torno a 2 GPa. Se prepararon molibdatos de  $Eu, Tb$  y  $Ho$  por reacción de estado sólido con diferentes "preparativas" para obtener compuestos puros con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  y mezclas de fase de los óxidos precursores y otros molibdatos con diferente estequiometría. La caracterización por DRX convencional permitió identificar y refinar diferentes fases dependiendo el tipo de tierra rara y condiciones de síntesis:  $MoO_3, Sm_2O_3, Tb_4O_7, Eu_4Mo_7O_{27}, E-Eu_2Mo_4O_{15}, \alpha-Eu_2(WO_4)_3, Y_2Mo_4O_{15}$  y  $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3$ . Los experimentos de alta presión se realizaron en el sincrotrón DIAMOND para trimolibdatos puros. La fase  $\beta'$  se identificó en todos los difractogramas a presiones más bajas y también la fase amorfa inducida por presiones más altas. Pero el resultado más importante fue la detección de nuevos picos, alrededor de 2 GPa, en los difractogramas de las tres muestras, además de los correspondientes a la fase  $\beta'$  que fueron identificados y refinados como nuevas fases. Dichas fases eran análogas a las aparecidas en la síntesis de mezcla de fases realizada a propósito. Al aumentar la presión la fase  $\beta'$  se distorsiona favoreciéndose la descomposición en óxidos y molibdatos no estequiométricos. Se comprueba que el volumen de la celda promedio de estas nuevas fases, es intermedio entre ambas fases, la  $\beta'$  y la distorsionada. Además, la presión de transición-descomposición y de amorfización aumenta al disminuir el radio iónico. El posible escenario en donde coexiste la descomposición con la transición a la fase distorsionada y la amorfización irreversible no contradice los resultados de investigaciones anteriores y consideraremos que resuelve un debate de más de medio siglo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

126 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

#### 4.1 Introducción

Por debajo de los 1000 K, la fase termodinámicamente estable en la familia de los molibdatos de tierras raras  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv Sm-Dy$ ) es la fase  $\alpha$  (que es una chelita modulada), con el grupo espacial  $C2/c$  y estructura tipo  $\alpha-Eu_2(WO_4)_3$  (Templeton and Zalkin, 1963). Cuando los trimolibdatos se preparan mediante el método de Czochralski (muestras monocristalinas) o por síntesis en estado sólido a alta temperatura (muestras policristalinas) se obtiene la fase  $\beta'$  metaestable (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979). La fase  $\beta'$  de los trimolibdatos de tierras raras es, probablemente, la familia de materiales multiferroicos más conocido que exhiben a la vez ferroelectricidad y ferroelasticidad en condiciones ambientales. Se denomina  $\beta$  a la fase paraeléctrica y paraelástica (Axe, Dorner, and Shirane, 1971). El trimolibdato de gadolinio fue el primer compuesto estudiado y el tipo estructural al que se hace referencia:  $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3$  (Jeitschko, 1972). La transición  $\beta-\alpha$  al enfriar se frustra debido a la baja movilidad difusiva de los cationes metálicos al efecto del mayor volumen de la fase  $\beta$  (la densidad de la fase  $\alpha$  es mayor en un 20% aproximadamente que la de la fase  $\beta'$ ). Brixner en 1971 (Brixner et al., 1971) impulsó varios estudios de alta presión sobre la fase  $\beta'$  puesto que, debido a que su estructura es más abierta, permitiría más cambios estructurales bajo altas presiones. En ese estudio, encontró que la fase  $\beta'$  se transformaba en la fase  $\alpha$  cuando la muestra era sometida a alta presión y alta temperatura (3.0 GPa y 828 K). Sin embargo, la fase  $\beta'$  se transformaba en una fase amorfa cuando la presión se aplicaba a temperaturas inferiores a 673 K. Desde entonces, se han realizado varios estudios sobre el compuesto  $Gd_2(MoO_4)_3$  y otros molibdatos isoestructurales de tierras raras ( $RE \equiv Pr-Ho$ ) para comprender los mecanismos que conducen a la amorfización; citaremos los que consideramos más conclusivos. La amorfización de la fase  $\beta'-Tb_2(MoO_4)_3$  se estudió *in situ* utilizando las técnicas de dispersión Raman y de difracción de la radiación sincrotrón de energía dispersiva (Jayaraman et al., 1993). El estudio Raman mostró que la amorfización de la fase  $\beta'-Tb_2(MoO_4)_3$  está precedida por una transformación de fase polimórfica ( $P < 2.0$  GPa). Más allá de 2.3 GPa, la llamada "fase  $\delta$ " alcanzaba la amorfización inducida por la presión a 6.6 GPa. Sin embargo, la calidad de los datos de difracción de rayos X no era lo suficientemente buena para obtener la nueva estructura. Otro estudio de difracción de rayos X y espectroscopía Raman en molibdatos isoestructurales de Sm, Eu y Gd ha confirmado una transición de fase polimórfica similar para todos los compuestos y su amorfización a presiones bastante moderadas entre 2 y 5 GPa (Dmitriev et al., 2003). Seis transformaciones inducidas por la presión (incluida la transición a la fase  $\delta$ ) se identificaron mediante espectroscopia de fluorescencia de iones  $Eu^{3+}$  en el compuesto  $\beta'-Eu_2(MoO_4)_3$  (Machon et al., 2004) y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

127 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

mediante espectroscopía Raman en el compuesto  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (Lucazeau et al., 2011; Machon et al., 2004). Los mecanismos más relevantes propuestos para estas transformaciones polimórficas y la amorfización, también estudiados mediante cálculos *ab initio*, se consideran relacionados con la rotación de los tetraedros de  $MoO_4$  a más bajas presiones y una distorsión progresiva seguida de un cambio de coordinación de los átomos de Mo a más altas presiones (Lucazeau et al., 2009; Lucazeau et al., 2011; Panchal et al., 2017).

Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados, la fase  $\delta$  (y otras relacionadas) no ha sido debidamente caracterizada por difracción de rayos X y su reversibilidad debe ser revisada, a tenor de la importancia de este tipo de compuestos. Por otro lado, entre los diferentes mecanismos de amorfización inducida por presión (PIA), la descomposición química del molibdato de tierra rara en sus componentes  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$ , como posible mecanismo, se ve favorecida por el hecho de que estos componentes ocupan un volumen menor que la fase  $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$ . Para otros compuestos relacionados, los mecanismos de PIA también se explican desde este punto de vista alternativo: una posible descomposición en sus correspondientes óxidos metálicos, por ejemplo, el  $Zr_2(WO_4)_3$  (Ravindran, Arora, and Mary, 2001) e incluso en otros molibdatos con diferente estequiometría, en el caso del  $\gamma$ - $Sc_2(MoO_4)_3$  (Arora et al., 2005), que se descompone en los óxidos precursores y en el molibdato  $Sc_2Mo_2O_9$ . Recientemente hemos detectado la formación de molibdatos no estequiométricos al monitorizar la síntesis de estado sólido, partiendo de los óxidos, de los molibdatos de Nd, Sm, Eu y Gd por difracción de rayos X con radiación sincrotrón (González-Silgo et al., 2019; Rodríguez., 2021). Esto nos motiva a contemplar la posibilidad de que ocurra una descomposición inducida por presión.

Finalmente, se podría proponer un nuevo mecanismo para la amorfización por reordenación de las tierras raras y las vacantes relacionadas, ya que la fase  $\beta'$  puede describirse con la fórmula:  $RE_2\Box(MoO_4)_3$ , donde " $\Box$ " corresponde a las vacantes estequiométricas (Morozov et al., 2014). En los trimolibdatos y trivolfamatos de tierra rara con fase  $\alpha$  se ha explicado la amorfización a través de defectos sistemáticos creados por las vacantes de tierra rara (Sabalisk et al., 2021) respectivamente. Este reordenamiento puede llevar a la formación de superredes y mezcla de fases similares distorsionadas. Shmyt'ko et al. en 2007 (Shmyt'ko et al., 2007) encontraron una fase intermedia antes de la amorfización en monocristales de  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  que consistía en una mezcla de fases  $\beta'$  ligeramente diferentes.

En el presente trabajo vamos a estudiar el efecto de la presión en tres molibdatos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

128 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

con fase  $\beta'$  por difracción de rayos X. Dos de ellos ya han sido estudiados con detalle mediante esta técnica: 1) el  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (Dmitriev et al., 2003) para el que nunca se han determinado los parámetros de celda bajo presión. 2) el  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  (Guzmán-Afonso et al., 2014) donde se propone una posible celda para la fase  $\delta$ . Además, por primera vez, se investigarán muestras de  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$  a alta presión. A diferencia de los compuestos anteriores, el trimolibdato de holmio también es estable en la fase  $\gamma$  hidratada, típica de los molibdatos de tierras raras con radios iónicos más pequeños, que muestran una expansión térmica negativa (Maczka et al., 2012). Cabe mencionar que ambas fases  $\beta'$  y  $\gamma$  (deshidratada), pueden coexistir en un largo intervalo de temperaturas (González-Silgo et al., 2013). Sin embargo, la fase  $\alpha$  nunca se ha determinado para este compuesto.

Atendiendo a los trabajos que hemos citado, se reconsiderarán varios escenarios posibles, o mezcla de ellos, para explicar la formación de la fase  $\delta$  y la amorfización de los miembros esta familia al ser sometidos a alta presión:

- (1) Transición a una fase intermedia polimórfica con cambios en las unidades poliédricas. Si el mecanismo cristalográfico es el operativo, podríamos obtener una modificación cristalina más densa con un cambio en el número de coordinación de los iones de molibdeno y de tierra rara.
- (2) Reordenación de las posiciones y las vacantes estequiométricas de tierra rara inducidas por presión que permitan la pérdida de simetría. Las fases de alta presión tendrían estructuras distorsionadas o serían fases moduladas más densas.
- (3) Descomposición en los óxidos metálicos  $RE_2O_3$  y  $MoO_3$  y/o otros molibdatos no estequiométricos, cuya mezcla no pierda la relación de estequiometría de partida, 2 tierras raras, 3 molibdenos y 12 oxígenos (a partir de ahora, lo expresaremos como  $2RE+3Mo+12O$ ), y dando lugar a una disminución de volumen total.

## 4.2 Parte experimental y análisis de datos

### 4.2.1 Síntesis

Distinguiremos dos tipos de síntesis, en primer lugar, estamos interesados en la obtención de fases  $\beta'$  puras de los trimolibdatos de Eu, Tb y Ho para los experimentos de alta presión. En segundo lugar, buscamos la aparición de fases intermedias al tratar los

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

129 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

98 Parte experimental y análisis de datos

óxidos precursores a más baja temperatura y sometiendo a las pastillas a más alta presión (antes del tratamiento térmico), manteniendo la estequiometría  $2RE+3Mo+12O$ .

En la primera síntesis, los trimolibdatos de tierras raras se prepararon por el método convencional de cerámica en estado sólido. Los polvos de  $MoO_3$  y  $RE_2O_3$  ( $RE \equiv Eu$  y  $Ho$ ) (Aldrich, 99,99%) se precalentaron, se pesaron en cantidades estequiométricas, se mezclaron y se homogeneizaron en un mortero de ágata. El polvo resultante se prensó a 231 MPa en pastillas cilíndricas (13 mm de diámetro y 1 mm de espesor) y finalmente se sinterizó en atmósfera de aire durante 48 h en crisoles de platino, a 1273 K para obtener la fase  $\beta'$  del  $Eu_2(MoO_4)_3$  y a 1173 K para la fase  $\beta'$  del  $Ho_2(MoO_4)_3$ ; evitando la fase  $\alpha$  y la fase  $\gamma$ , respectivamente. La fase  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  se obtuvo a partir de reactivos químicos de alta pureza,  $Tb_4O_7$  y  $MoO_3$  (Aldrich, 99,999%) que se mezclaron en cantidades estequiométricas y se homogeneizaron en un mortero de ágata. El polvo resultante se prensó en las mismas condiciones que los compuestos anteriores. Las muestras se sintetizaron a 1223 K, evitando así la fase  $\alpha$  del trimolibdato de Tb. Con las muestras resultantes se realizó un análisis de rutina de difracción de rayos X, antes de realizar los experimentos en el sincrotrón DIAMOND.

Los molibdatos de tierras raras para los que buscábamos fases intermedias (segunda síntesis) se prepararon por el método convencional de cerámica en estado sólido. Los polvos de  $MoO_3$  y  $RE_2O_3$  ( $RE \equiv Eu$  y  $Ho$ ) (Aldrich, 99,99%) se precalentaron, respectivamente, a 923 y 1173 K durante 10 h antes de su uso, como de costumbre. Dichos polvos se pesaron en cantidades estequiométricas, se mezclaron y se homogeneizaron en un mortero de ágata. El polvo resultante se prensó a 694.5 MPa en pastillas cilíndricas de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor y se sinterizó en atmósfera de aire durante 24 h en crisoles de platino, a 773, 823 y 873 K para obtener distintas fases y mezclas de molibdato de Eu y a 873 K en el caso del molibdato de Ho. El molibdato de Tb se preparó a partir de reactivos químicos de alta pureza,  $Tb_4O_7$  y  $MoO_3$  (Aldrich, 99,999%) que se mezclaron en cantidades estequiométricas y se homogeneizaron en un mortero de ágata, también precalcinados con anterioridad. El polvo resultante se prensó a las mismas condiciones que los compuestos anteriores. Las muestras se sintetizaron a 873 y 923 K durante 24 y 36 h respectivamente obteniéndose diferentes fases y mezclas de molibdato de Tb. Con las muestras resultantes se realizó un análisis de rutina de difracción de rayos X.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

130 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

#### 4.2.2 Difracción de rayos X de polvo cristalino

##### Experimentos en el SIDIX

Todas las muestras preparadas para los experimentos de alta presión y también las muestras sinterizadas con diferentes tratamientos para obtener fases intermedias se midieron por difracción de rayos X (DRX) en polvo en condiciones ambientales. La toma de datos se realizó mediante un barrido continuo con un paso de  $1^\circ/\text{min}$ , utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean (modo Bragg-Brentano) y un detector Pixel1D con tecnología Medipix3, utilizando radiación  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $1.5405980 \text{ \AA}$ ) y  $\text{Cu-K}\alpha_2$  ( $1.5444260 \text{ \AA}$ ) en el rango angular  $0 < 2\theta < 80$ , además de una rendija Soller de  $0.04 \text{ rad}$  (elimina la divergencia angular del haz) y una rendija anti-scattering de  $1/2$  (elimina la radiación que se dispersa).

##### Experimentos en DIAMOND

Las muestras con *fase  $\beta'$*  de mayor pureza y preparadas en la primera síntesis se utilizaron para experimentos de DRX de polvo a alta presión en la línea de luz I15 de DIAMOND Light Source (números de propuesta EE7758 y EE8615). Dado que los experimentos se realizaron en fechas diferentes, se emplearon diferentes longitudes de onda para los molibdatos de terbio y de holmio ( $0.485 \text{ \AA}$ ) y el molibdato de europio ( $0.412 \text{ \AA}$ ). El medio de transmisión de presión fue etanol-metanol-agua en la proporción 16:3:1. Cargamos las muestras en dos celdas de diamante diferentes, una Diacell Bragg-Mini y una MiniDac de la Universidad de Paderborn, ambas equipadas con juntas de iconel. La presión *in situ* se midió utilizando la escala de fluorescencia del rubí. Los datos se recogieron utilizando un detector de placa de imagen *MAR345* colocado a  $520$  y  $500 \text{ mm}$  de la muestra de Eu, Tb y Ho, respectivamente. Todos los patrones se recogieron a temperatura ambiente. Se realizaron experimentos de alta presión de  $0$  a  $6 \text{ GPa}$  en una sola carga para el trimolibdato de europio. El trimolibdato de terbio se midió de  $0$  a  $6 \text{ GPa}$  en tres cargas diferentes y el de holmio de  $0$  a  $14 \text{ GPa}$  en dos cargas diferentes. Las presiones experimentales de las diferentes series, añadiendo las descompresiones, se indican en la Tabla 4.1. Se obtuvieron los perfiles de difracción convencionales en 1D integrando las intensidades observadas en función de  $2\theta$  utilizando para ello el programa FIT2D (Hammersley et al., 1996).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

131 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla 4.1: Presiones impuestas en los diferentes experimentos realizados en los compuestos  $\beta' - RE_2(MoO_4)_3$ , ( $RE \equiv Eu, Tb$  y  $Ho$ ) en el experimento de DIAMOND (*Diamond Light Source 2022*).

	$Eu_2(MoO_4)_3$	$Tb_2(MoO_4)_3$	$Ho_2(MoO_4)_3$
<b>1<sup>a</sup> Compresión (GPa)</b>	0.17, 1.12, 1.8, 2.23, 3.0, 4.0, 4.97	0.3, 1.2, 1.8, 2.6, 2.8, 3.3, 3.9, 4.2, 4.4, 6.1	1.8, 2.1, 2.5, 2.8, 3.5, 3.8, 6.8, 8.0, 10.4, 12.4
<b>1<sup>a</sup> Descompresión (GPa)</b>	0.33 Presión ambiente	Presión ambiente	9.5, 6.3, 2.5 Presión ambiente
<b>2<sup>a</sup> Compresión (GPa)</b>		1.7, 2.2, 3.7, 4.8	0.4, 0.8, 1.6, 2.3, 2.6, 3.4
<b>2<sup>a</sup> Descompresión (GPa)</b>		4.5	2.8, 1.6, 0.6 Presión ambiente
<b>3<sup>a</sup> Compresión (GPa)</b>		5.3, 6.1	

#### 4.2.3 Análisis de datos

Antes de discutir los resultados de los experimentos realizados en las instalaciones SIDIX y DIAMOND, explicaremos los procedimientos de identificación y refinamiento por mínimos cuadrados utilizados en este estudio. La identificación puede realizarse debido a que las fases esperadas se conocen a partir de la base de datos ICSD (*ICSD 2022*) a través de los archivos CIF (Crystallographic Information File) y se pueden simular. En nuestro caso, sabemos que las fases tienen que corresponder a un conjunto de óxidos y molibdatos de tierras raras con radios iónicos entre el Eu y el Ho. A continuación, se compararon los difractogramas simulados (con el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993)) y los experimentales u observados. Los tipos estructurales simulados que se lograron identificar fueron los siguientes:  $MoO_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_4Mo_7O_{27}$ ,  $Nd_2Mo_4O_{15}$ ,  $Eu_2Mo_4O_{15}$ ,  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$ ,  $Y_2Mo_4O_{15}$ ,  $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3$  y  $\gamma-Sc_2(WO_4)_3$  (hidratada). No pudimos simular el  $Tb_4O_7$  porque no está resuelta la estructura, pero teníamos difractogramas experimentales de este óxido para poderlos comparar. Tampoco se conoce la estructura de la fase  $\gamma$  hidratada, pero también disponíamos de difractogramas experimentales del molibdato de Ho con dicha fase.

Para confirmar todas estas fases procedimos a su refinamiento. La baja resolución de los difractogramas no nos permitió refinar normalmente los parámetros atómicos y comparar las intensidades calculadas y observadas mediante el método Rietveld (Cox, 1994). Por tanto, se recurrió al método Le Bail (Le Bail, 2005) en el que dichas intensidades se toman del difractograma y se refina el perfil y los parámetros de celda. Sin embargo, para poder refinar varias fases, se partió de un conjunto de intensidades genera-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

132 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

das con las estructuras teóricas (tomadas de los ficheros CIF) y del perfil teórico (función de resolución instrumental Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voight (Thompson, Cox, and Hastings, 1987)) que se tomó con muestras estándares. Durante los primeros ciclos, estas intensidades se mantuvieron fijas y finalmente se refinaron a partir de las áreas integradas de los picos de los difractogramas. También se refinaron las celdas unidad de todas las fases y se utilizó el mismo perfil para todas ellas. Sólo se refinó el parámetro  $U$  (relacionado con el ensanchamiento gaussiano de los picos provocado por microdeformaciones). El *background* se calculó mediante la interpolación lineal de puntos previamente escogidos. En algunos casos aparecían picos relacionados con el portamuestras. Estos picos se refinaron como si se tratara de una nueva fase, se simuló su perfil con celdas cúbicas o tetragonales.

### 4.3 Resultados y discusión

#### 4.3.1 Identificación y refinamiento de los difractogramas convencionales

Respecto a los difractogramas recogidos en la instalación SIDIX se identificó la *fase*  $\beta'$  pura en las tres muestras  $[RE_2(MoO_4)_3]$ ,  $RE \equiv Eu, Tb$  y  $Ho$ ) preparadas para realizar los experimentos de alta presión (primera síntesis). En el caso de las muestras sintetizadas en el laboratorio con distintos tratamientos térmicos se obtuvieron diferentes mezclas de fases (segunda síntesis).

En el caso de los difractogramas tomados para el  $Ho_2(MoO_4)_3$  que se sintetizó a 873 K se identificó la *fase*  $\beta'$ . No aparecían picos de la *fase*  $\gamma$  hidratada y se distinguieron unos picos de muy poca intensidad que no cazaban con las fases anteriores. Tales picos encajaron con la fase  $Y_2Mo_4O_{15}$  (Lauer et al., 2013), cuyo grupo espacial es  $P21/c$  ( $a = 6.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.8^\circ$ , aproximadamente).

En el caso del  $Eu_2(MoO_4)_3$  se pudo identificar la *fase*  $\alpha$  en el difractograma de la muestra sintetizada a 873 K. Los picos correspondientes al  $MoO_3$  (Andersson and Magnéli, 1950) no aparecen en los difractogramas de las muestras sintetizadas a 773, 823 y 873 K porque este óxido se ha volatilizado a 1023 K. Los picos del  $Eu_2O_3$  (con la estructura del  $Sm_2O_3$  (Bartos et al., 1993)) aparece en todos los difractogramas, aunque los picos de esta fase disminuyen su intensidad a medida que aumenta la temperatura. La identificación del resto de picos que aparecían resultó muy complicada, pero gracias al otro trabajo realizado en el capítulo 2 integrado en esta tesis, se pudieron identificar todos los picos que pertenecían a los molibdatos no estequiométricos: 1)  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (Naruke

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

133 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

and Yamase, 2002) cuyo grupo espacial es  $C2/c$  ( $a= 23.0 \text{ \AA}$ ,  $b= 14.7 \text{ \AA}$ ,  $c= 14.4 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.2^\circ$ , aproximadamente), a 773 K y 2)  $Eu_2Mo_4O_{15}$  (Naruke and Yamase, 2003) cuyo grupo espacial es  $P\bar{1}$  ( $a= 9.4 \text{ \AA}$ ,  $b= 10.9 \text{ \AA}$ ,  $c= 11.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.2^\circ$ ,  $\beta = 109.6^\circ$  y  $\gamma = 109.0^\circ$ , aproximadamente), a 823 y a 873 K.

Con respecto al molibdato de terbio se encontraron varias dificultades para identificar todas las fases. En primer lugar, no pudimos simular el  $Tb_4O_7$ , porque la estructura no es conocida. En segundo lugar, podían aparecer varias fases con estequiometría  $RE_2Mo_4O_{15}$ . De hecho, se identifican tres. A 873 K aparece la fase del  $Y_2Mo_4O_{15}$  que también aparece en el  $Ho_2(MoO_4)_3$ , el óxido  $MoO_3$  y la fase  $Pr_2Mo_4O_{15}$  (Naruke and Yamase, 2002) con grupo espacial  $P\bar{1}$  ( $a= 7.3 \text{ \AA}$ ,  $b= 7.4 \text{ \AA}$ ,  $c= 11.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.1^\circ$ ,  $\beta = 83.9^\circ$  y  $\gamma = 84.1^\circ$ , aproximadamente). Para conseguir la estequiometría deseada, debería identificarse el  $Tb_4O_7$ . Pueden observarse picos que corresponden a este óxido, pero no se pueden refinar; además se confunden con la fase  $Pr_2Mo_4O_{15}$ . Ninguna de estas fases aparece en el molibdato de Eu. A 923 K se identifica la fase  $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$  y la fase  $Eu_2Mo_4O_{15}$  que también aparecen en el molibdato de europio. Ya no se ven los óxidos claramente, aunque para conservar la estequiometría deseada es necesario que haya óxido de Tb.

Conseguimos refinar, por el método Le Bail, las fases identificadas. En la Fig. 4.1 se muestran los difractogramas observados y calculados de las muestras sinterizadas en el laboratorio a 773, 823 y 873 K para el  $Eu_2(MoO_4)_3$ , a 873 y 923 K para el  $Tb_2(MoO_4)_3$  y a 873 K para el  $Ho_2(MoO_4)_3$ . El resultado del ajuste es bastante bueno, teniendo en cuenta que se trata de refinamientos realizados con difractogramas de rutina (ver Tabla 4.2). Para las intensidades integradas de los óxidos, los índices  $R_B$  oscilan entre 0.577 y 4.14%; y los índices  $R_F$  entre 0.4 y 5.25%. Para las fases no estequiométricas, los índices  $R_B$ , varían entre 0.79 y 6.03%; y los índices  $R_F$  entre 0.79 y 8.33%. Y, por último, para las fases estequiométricas, los índices  $R_B$  varían entre 0.73 y 2.72%; y los  $R_F$  entre 0.48 y 3.61%. Cabe notar que las desviaciones estándar de los parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) oscilan entre 0 y  $0.06191 \text{ \AA}$ . y los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) entre 0 y  $0.01154^\circ$ . En el caso de tener parámetros de red mayores de  $10 \text{ \AA}$ , las desviaciones estándares son mayores, también para los ángulos de las fases triclinicas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

134 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

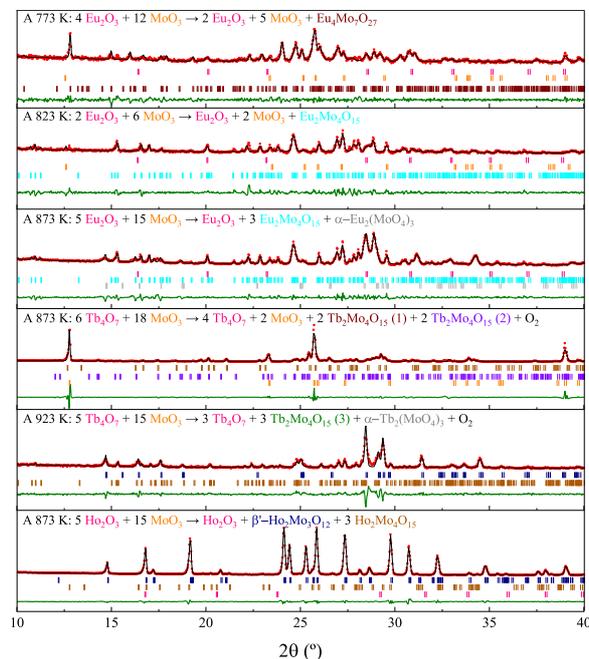


Figura 4.1: Patrones de difracción de los refinamientos de las mezclas de fases con estequiometría final  $RE_2Mo_3O_{12}$ . Los resultados experimentales se representan con líneas rojas, los calculados con líneas verdes y la diferencia entre ambos con líneas negras. Las reflexiones de Bragg de los óxidos  $RE_2O_3$  se representan con líneas rosa, y el  $MoO_3$  naranja. Compuestos no estequiométricos:  $Eu_2Mo_4O_{27}$  (vino),  $Eu_2Mo_4O_{15}$  (cyan),  $Pr_2Mo_4O_{15}$  [ $Tb_2Mo_4O_{15}$  (2)] (violeta),  $Y_2Mo_4O_{15}$  [ $Tb_2Mo_4O_{15}$  (1) y  $Ho_2Mo_4O_{15}$ ] (marrón),  $Eu_2Mo_4O_{15}$  [ $Tb_2Mo_4O_{15}$  (3)] (oliva). Las reflexiones de la fase  $\alpha$  van en azul marino y de la fase  $\beta'$  en gris.

Tabla 4.2: Factores de fiabilidad del refinamiento Le Bail realizado para los patrones de DRX bajo presión de la familia  $RE_2(MoO_4)_3$ .

	$Eu_2Mo_4O_{12}$ a 773 K	$Eu_2Mo_4O_{12}$ a 823 K	$Eu_2Mo_4O_{12}$ a 873 K	$Tb_2Mo_4O_{12}$ a 873 K	$Tb_2Mo_4O_{12}$ a 923 K	$Ho_2Mo_4O_{12}$ a 873 K
$R_p$ (%)	35.4	46.4	22.9	21.0	53.4	15.0
$R_{wp}$ (%)	31.9	40.5	21.0	24.7	38.0	17.3
$R_{exp}$ (%)	27-25	27.20	9.54	6.45	25.44	6.03
$\chi^2$	1.37	2.22	4.87	14.6	2.23	8.25
$R_B$ (%)	1.82	6.95	1.04	2.15	3.82	2.00
$R_F$ (%)	1.13	8.37	2.59	1.08	3.95	3.83

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

135 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 4.3.2 Identificación y refinamiento de fases a alta presión

Se analizaron todos los difractogramas obtenidos en los experimentos de compresión y se identificó la fase  $\beta'$  en todos ellos a bajas presiones. Para el caso de la fase  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$ , ya se había estudiado su evolución bajo presión y se había comparado con los resultados de los cálculos *ab initio*, habiéndose comprobado la excelente relación existente entre los parámetros de red teóricos y experimentales, antes de la transición a la posible fase  $\delta$  (Guzmán-Afonso et al., 2014). En dicho trabajo se proponía que la fase  $\delta$ , que aparece después de 2 GPa, podría consistir en una superred distorsionada donde el parámetro  $a$  se duplicaría. Esta hipótesis estaba avalada porque se consiguieron refinar los parámetros de celda de dicha fase, pero pierde peso si tenemos en cuenta que la transición  $\beta'$ - $\delta$  no es completamente reversible y no se explica la amorfización del compuesto a presiones tan bajas (alrededor de 5 GPa).

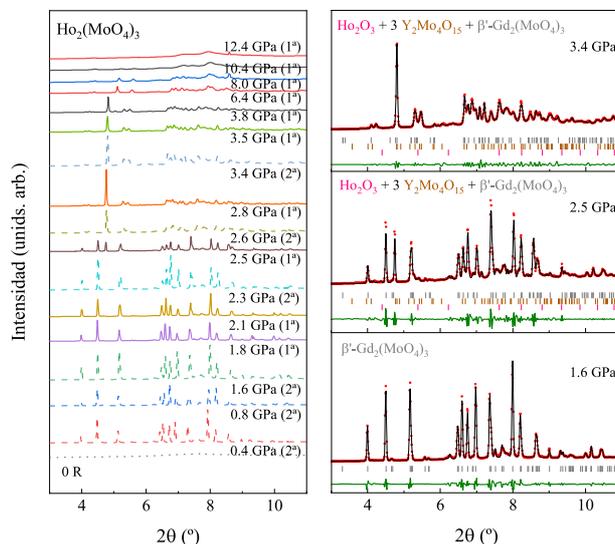


Figura 4.2: A la izquierda patrones de difracción del  $Ho_2(MoO_4)_3$  de la 1ª y 2ª compresión. Se indica con R el difractograma de la 1ª descompresión, en condiciones ambiente. A la derecha, selección de patrones refinados. Se muestran los resultados experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras) y su diferencia (líneas oliva). Las barras indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para las fases:  $Ho_2O_3$  [ $Sm_2O_3$ ] (rosa),  $Ho_2Mo_4O_{15}$  [ $Y_2Mo_4O_{15}$ ] (marrón),  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$  y  $\beta'$  (distorsionada)- $Ho_2(MoO_4)_3$  (gris).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

136 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En este trabajo se han completado los resultados obtenidos por Guzmán-Afonso *et al.* (Guzmán-Afonso *et al.*, 2014), añadiéndose los refinamientos de los datos obtenidos en la segunda compresión del molibdato de Tb, además del estudio de otros dos compuestos, las fases  $\beta'$  de los molibdatos de Eu y Ho. Como ya hemos comentado, del primero existen referencias bibliográficas, donde no se refinan los difractogramas. Respecto al segundo se hacen experimentos de difracción bajo presión por primera vez.

En la Figura 4.2, a la izquierda, se muestran los difractogramas de dos experimentos de compresión ( $1^a$  y  $2^a$ ) de la fase  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$ . En la  $1^a$  compresión se llega casi a la amorfización en un proceso claramente irreversible (obsérvese el difractograma etiquetado con R que corresponde a la descompresión). Aproximadamente, hasta 2.3 GPa se observan los picos de la fase  $\beta'$ , algunos cambian de intensidad y otros aparecen nuevos. A 2.5 GPa los picos de la fase  $\beta'$  aparecen considerablemente desplazados hacia ángulos más grandes, seguramente debido a una compresión abrupta de la celda unidad y los picos nuevos se mantienen. Cuando pasa la barrera de 8 GPa, arranca la amorfización ya que se produce una disminución de la intensidad de los picos y a su vez su ensanchamiento y dejan de desplazarse claramente hacia ángulos más bajos. Los primeros cambios, tan significativos, podrían suponer la aparición de la fase  $\delta$ , aunque realmente se asemejan mucho al proceso de formación de la fase del molibdato no estequiométrico tipo  $Y_2Mo_4O_{15}$  en la síntesis en estado sólido. El difractograma a 2.3 GPa es muy similar al difractograma experimental sinterizado a 873 K medido en el SIDIX (Fig. C4.2 del Anexo C). En la  $2^a$  compresión se realizaron medidas a presiones muy cercanas a la de la transición de fase e inmediatamente después se realizó una descompresión desde 3.4 GPa, cuando todavía no se había amorfizado. Se observó que la descompresión no era completamente reversible. Se refinaron todos los difractogramas hasta 3.8 GPa partiendo de la fase  $\beta'$ . A partir de 2.3 GPa se refinó una celda distorsionada de la  $\beta'$  con métrica ortorrómbica, pero con grupo espacial  $P112$ , siendo  $c$  el eje monoclinico. Todavía quedaban algunos picos sin indexar que se identificaron con el óxido de Ho y la fase  $Y_2Mo_4O_{15}$ . El resultado del refinamiento fue muy bueno, obsérvese la Tabla 4.2. Duplicar los parámetros de la fase  $\beta'$  permitía indexar más picos, pero no explicaba el cambio de sus intensidades, sin embargo, la descomposición en la fase no estequiométrica también justificaba este cambio.

En la Figura 4.3, se muestran, a la izquierda, seis difractogramas del compuesto  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  bajo presión, aquéllos que no se mostraron el trabajo de Guzmán-Afonso *et al.* (Guzmán-Afonso *et al.*, 2014), dos difractogramas de la primera compresión a 1.2 y 2.6 GPa y todos los difractogramas de la segunda compresión (Tabla 4.1). A la derecha,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

137 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

se muestran tres refinamientos escogidos que tampoco se mostraron en el trabajo anterior. A 2.2 GPa también aparecen nuevos picos junto con la fase  $\beta'$  que se indexaron con la fase del tetramolibdato  $Y_2Mo_4O_{15}$ , que también aparecía en la fase en la muestra de molibdato de Tb a 873 K y fase del  $Eu_4Mo_7O_{27}$ . No se detectaron picos de posibles óxidos de Tb:  $Tb_2O_3$  ó  $Tb_4O_7$ . Quizás los picos del segundo óxido (el utilizado en la síntesis) pudieran coincidir con los de la fase  $Eu_4Mo_7O_{27}$ . Los picos de esta fase eran mucho menos intensos y los resultados de su refinamiento fueron peores (ver Tabla 4.2). Aunque este último molibdato no aparece en las muestras de molibdato de Tb tratadas a 873 K y 923 K, siempre aparece en las primeras etapas de formación de los trimolibdatos  $RE_2(MoO_4)_3$  por reacción de estado sólido capítulo 2 y en el molibdato de Eu sinterizado a 773 K. Posiblemente se hubiera detectado si hubiéramos sinterizado el molibdato de Tb a más baja temperatura. A 2.6 GPa, se mantienen los molibdatos no estequiométricos y aparece la fase  $\beta'$ -distorsionada, se distingue por el abrupto desplazamiento de los picos a ángulos de Bragg mayores. Si comparamos con los resultados de Guzmán-Afonso *et al.* (Guzmán-Afonso *et al.*, 2014), se observa que al introducir los molibdatos no estequiométricos no es necesario duplicar la celda y conseguimos un mejor ajuste de los picos más débiles. Se confirma que la amorfización comienza alrededor de los 5 GPa, ensanchándose los picos, disminuyendo su intensidad y casi sin desplazarse.

En la comprensión de la fase  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (Figura 4.4) se detectaron nuevos picos a 2.23 GPa que se indexaron y se refinaron con las mismas fases que dieron buenos resultados para el molibdato de Tb: la fase  $\beta'$ , la del  $Y_2Mo_4O_{15}$  y del  $Eu_4Mo_7O_{27}$ . La última aparece en la muestra de molibdato de Eu sinterizada a 773 K, pero el tetramolibdato no aparece, tampoco a 873 K. Con esa estequiometría aparece la fase  $Eu_2Mo_4O_{15}$  a ambas temperaturas, pero no vimos picos que se pudieran indexar en los difractogramas tomados bajo presión. Tampoco detectamos picos claros del óxido con la fase del  $Sm_2O_3$ , ni del óxido de molibdeno, aunque deberían aparecer para completar la relación estequiométrica:  $3RE+4Mo+12O$ . Pueden ser picos poco intensos y estar ocultos por la gran cantidad de picos que generan los molibdatos no estequiométricos. A 3.0 GPa se observa el brusco desplazamiento de picos característico de la aparición de la fase  $\beta'$  distorsionada. Si hubiéramos tomado difractogramas a presiones menores, hubiéramos precisado la presión de transición. También siguen coexistiendo los molibdatos no estequiométricos a más alta presión. A partir de 4 GPa comienza la amorfización. Estas presiones coinciden con la aparición de la fase  $\delta$  y la siguiente secuencia de fases y amorfización del compuesto  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (Dmitriev *et al.*, 2003; Lucazeau *et al.*, 2009; Lucazeau *et al.*, 2011; Machon *et al.*, 2004; Panchal *et al.*, 2017).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

138 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

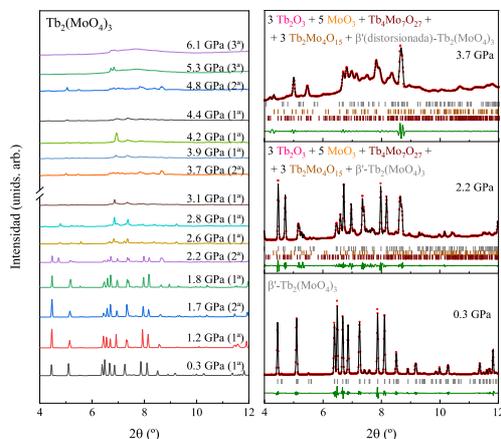


Figura 4.3: A la izquierda patrones de difracción bajo presión del  $Tb_2(MoO_4)_3$ . A la derecha, selección de patrones refinados. Se muestran los resultados experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras) y su diferencia (líneas oliva). Las barras indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para las fases:  $Tb_2Mo_4O_{15}$  (1) [ $Y_2Mo_4O_{15}$ ] (marrón),  $Tb_4Mo_7O_{27}$  (2) [ $Tb_4Mo_7O_{27}$ ] (vino),  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  y  $\beta'$ (distorsionada)- $Tb_2(MoO_4)_3$  (gris).

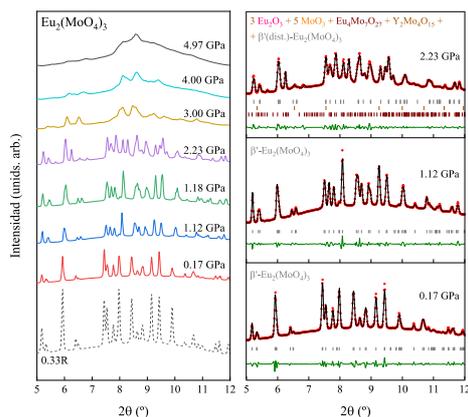


Figura 4.4: A la izquierda patrones de difracción bajo presión del  $Eu_2(MoO_4)_3$ . A la derecha, selección de patrones refinados. Se muestran los resultados experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras) y su diferencia (líneas oliva). Las barras indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para las fases:  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (vino),  $Y_2Mo_4O_{15}$  (marrón) y  $\beta'$ (distorsionada)- $Eu_2(MoO_4)_3$  (gris).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

139 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Sistemáticamente se observa un incremento de la intensidad de las reflexiones ( $200$ ) y ( $020$ ) de la fase  $\beta'$  en todos los compuestos, después de 2 GPa. Esto también fue observado por Shmyt'ko *et al.* (Shmyt'ko *et al.*, 2007) en monocristales de  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$ . Ellos lo atribuyeron a la formación de una fase más densa con menor celda unidad, pero similar a la fase  $\beta'$ , de forma que estas reflexiones equivaldrían a la reflexión ( $002$ ) de la segunda fase que se forma a alta presión y tendría similar intensidad que la de la primera fase. También asignan a la segunda fase otras reflexiones a ángulos de Bragg mayores, pero no dan resultados cuantitativos a partir de refinamientos de las celdas de las fases que proponen. Con este resultado explicaron que la fase amorfa reflejaría un estado “paracristalino” intermedio entre la fase de baja presión y la de alta presión. Por otra parte, no pudimos distinguir seis presiones con importantes cambios estructurales como propusieron Machon *et al.* (Machon *et al.*, 2004) y Lucazeau *et al.* (Lucazeau *et al.*, 2009; Lucazeau *et al.*, 2011), pero sí son posibles varias etapas en la descomposición y “colapso” de la fase  $\beta'$ .

#### 4.3.3 Compresión de la celda unidad y mezcla de fases

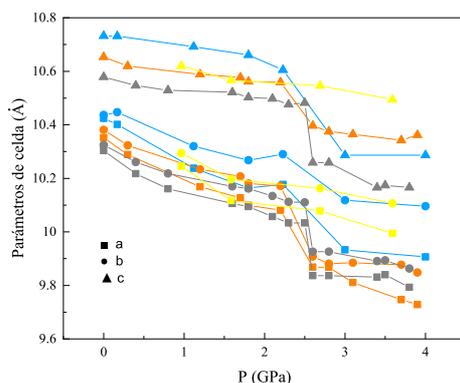


Figura 4.5: Evolución de los parámetros de celda a, b y c con la presión de los compuestos:  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (azul),  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  (naranja),  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$  (gris). También se muestra la evolución de los parámetros de celda teóricos (Guzmán-Afonso *et al.*, 2014) del compuesto  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  (amarillo).

El refinamiento Le Bail de la fase  $\beta'$  de los molibdatos de Eu, Tb y Ho nos ha permitido conocer la evolución de los parámetros de celda con la presión. En la Figura 4.5 se muestra esta dependencia para los tres compuestos comparándolos con los calculados

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

teóricamente en el trabajo de Guzmán-Afonso *et al.* (Guzmán-Afonso et al., 2014). Nótese que las simulaciones antes de la transición son muy similares a los resultados experimentales. Se observa claramente la transición de fase en los tres compuestos con una marcada disminución de los parámetros de red a partir de 2 GPa. La presión de transición aumenta a medida que disminuye el radio iónico de la tierra rara. El comportamiento es muy similar al encontrado para el compuesto  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$ , si intercambiamos el parámetro  $a$  por el parámetro  $b$  en el trabajo citado. Tengamos en cuenta que se ha elegido una celda de métrica ortorrómbica con la mínima simetría en ambos casos (con grupo espacial  $P112$ ), así que se pueden intercambiar los parámetros de celda que son muy similares. Este resultado también está de acuerdo con lo que observaron Shmyt'ko *et al.* (Shmyt'ko et al., 2007), aunque nosotros no hemos detectado que las fases que llamaremos “ $\beta'$  de baja presión” y “ $\beta'$  distorsionada de alta presión” (por la pérdida de simetría) coexistan en algún rango de presiones.

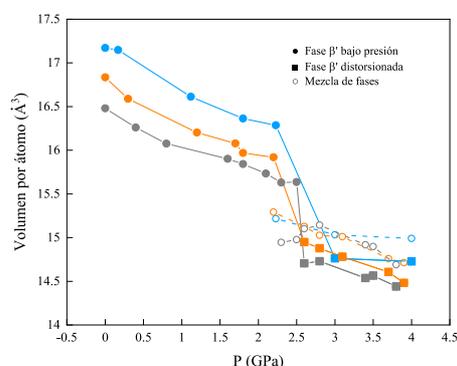


Figura 4.6: Evolución de los volúmenes por átomo de la fase  $\beta'$  de baja presión, de la fase  $\beta'$ -distorsionada de baja presión y de la mezcla de fases para los compuestos:  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (azul),  $\beta'$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  (naranja) y  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$  (gris).

En lo que se refiere a las mezclas de fases que aparecen en la transición pueden calcularse los volúmenes de celda y comprobar si disminuyen normalmente al comprimirse dicha mezcla. Como el contenido de las celdas unidad de los óxidos y molibdatos no estequiométricos que forman la mezcla no coincide con el de los compuestos con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$ , habrá que sumar los volúmenes de las celdas unidad correspondientes, teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas. Lo que resultó más cómodo fue calcular el volumen de celda por átomo. En la Figura 4.6 se muestra la dependencia con la presión

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

de los volúmenes por átomo de todas las fases implicadas en el refinamiento. Se puede observar que el volumen de la mezcla es ligeramente mayor que el de la fase  $\beta'$ -distorsionada de alta presión, pero menor que el de la fase  $\beta'$  de baja presión. Entonces, podemos afirmar que la descomposición en las fases propuestas inducida por presión es factible y debe ser considerada. Dmitriev *et al.* (Dmitriev et al., 2003) ya habían propuesto la posibilidad de la descomposición en los óxidos precursores, pero no detectaron claramente sus correspondientes picos, sin embargo, no conocemos trabajos previos para estos compuestos en donde se propusiera la descomposición en otros molibdatos no estequiométricos. Además, estas fases aparecen siempre antes de la formación de la fase  $\beta'$ -distorsionada (Figura 4.6). Por otra parte, la detección de cinco transiciones de fases confirmadas por espectroscopía Raman y fluorescencia (Machon et al., 2004; Maczka et al., 2012) no se detecta con nuestros experimentos DRX. Sin embargo, que se produzcan diferentes fases más o menos simultáneas: la fase  $\beta'$ -distorsionada de alta presión, más la descomposición en molibdatos no estequiométricos y óxidos, debería detectarse con mucho detalle con las técnicas espectroscópicas que informan sobre la simetría local: aparición y desaparición de picos, desplazamientos anómalos y diferentes grados de reversibilidad. Además, la descomposición inducida por presión ayuda a explicar mejor los mecanismos de amorfización que en estos compuestos ocurre “anormalmente” a muy baja presión.

Finalmente, para terminar de entender esta posible descomposición inducida por presión y la formación de la fase  $\beta'$ -distorsionada, revisaremos las estructuras cristalinas implicadas poniendo el foco en los motivos estructurales comunes.

La estructura de la fase  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  consiste en capas de tetraedros perpendiculares a la dirección  $c$  que alternan con bloques  $[Eu_2Mo_2O_8]_n$  formados por una capa de dos tetraedros  $MoO_4$  que rodean a dos lantánidos cuyos poliedros de coordinación con número de coordinación  $CN = 7$  comparten una arista, formando dímeros (ver Figura 4.7 centro). Es importante considerar las posiciones de las vacantes estequiométricas, tal como describen Morozov *et al.* (Morozov et al., 2014), teniendo en cuenta que la fórmula química para estas fases debería ser  $RE_2\Box(MoO_4)_3$ . Precisamente, en la capa de los molibdatos aislados se forman grandes cavidades que corresponderían a dichas vacantes catiónicas (átomos grises en la Figura 4.7 izquierda). Éstas consisten en poliedros de coordinación con  $CN = 8$  (con cuatro distancias cortas y otras cuatro más largas). Entonces, debe considerarse la posibilidad de que tales posiciones se ocupen por lantánidos desplazados de sus posiciones en los dímeros bajo presión. Con estos desplazamientos podrá haber pérdidas de simetría y cambios en la densidad atómica de las familias de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

142 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

planos perpendiculares al eje  $c$ . Esto se podría reflejar en los difractogramas al aparecer nuevas reflexiones y cambios en las intensidades de los picos. Hemos comentado en el apartado anterior que las reflexiones  $(200)$  y  $(020)$  incrementan su intensidad en todos los compuestos estudiados después de la transición, así que esto podría ser una evidencia de los posibles desplazamientos que pueden implicar la formación de la fase  $\beta'$ -distorsionada de alta presión, con simetría  $P112$ .

A su vez, estos desplazamientos favorecerían la fragmentación de los dímeros en poliedros aislados de siete vértices colocándose a lo largo del eje  $a$ , tal como se observa en las estructuras monoclinicas de tetramolibdatos con la estructura tipo  $Y_2Mo_4O_{15}$  (Laufer et al., 2013) (véase la Figura 4.7 derecha). En todos los compuestos se identificó y se refinó la celda unidad de esta fase, a partir de 2.2-2.3 GPa. En el caso del molibdato de Ho también se detectaron picos de  $Ho_2O_3$ , completando la estequiometría de partida. En los otros dos casos el óxido de lantánido no aparecía claramente.

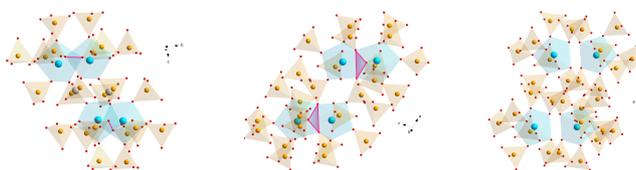


Figura 4.7: Diferentes proyecciones de motivos estructurales de las fases  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (izquierda),  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (centro) y  $Y_2Mo_4O_{15}$  (derecha), escogidos para que puedan ser visualmente comparadas.

Por otro lado, la formación de molibdatos del tipo  $Eu_4Mo_7O_{27}$  (Naruke and Yamase, 2002), que también se identificó y cuya celda se refinó a alta presión, requiere que los dímeros compartan caras en lugar de aristas (Figura 4.7 izquierda). Esto es compatible con una mayor densificación inducida por la presión. En la estructura del  $Eu_4Mo_7O_{27}$  los dímeros se forman con poliedros de coordinación con CN = 8, que es más factible en molibdatos con lantánidos de radio iónico mayor. Esto concuerda con el hecho de que para el molibdato de Ho no se encontró esta fase. La pérdida de proporción de lantánido en este tipo estructural respecto de la estequiometría  $2RE+3Mo+12O$  es menor que en el caso de los tetramolibdatos, así que es posible que sea más difícil detectar el óxido de lantánido en los molibdatos de Tb y Eu sometidos a alta presión. La facilidad de descomponerse en más fases de los trimolibdatos con lantánidos de mayor radio iónico puede acelerar las transiciones de fase y la amorfización.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

143 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

#### 4.4 Conclusiones del capítulo

La síntesis de compuestos con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  (con RE  $\equiv$  Eu, Ho y Tb) se ha realizado cambiando las condiciones de sinterización para conseguir fases intermedias diferentes de las esperadas que son las fases:  $\beta'$ ,  $\alpha$  o  $\gamma$ . Hemos conseguido identificar y refinar los picos de los difractogramas de diferentes mezclas de fases donde aparecen los óxidos de molibdeno, de tierras raras y algunas fases de molibdatos no estequiométricos con distintas fórmulas químicas, además de las fases esperadas. Esto ha servido para poder explicar las transiciones de fase, la descomposición en óxidos y molibdatos no esperados, y la amorfización inducida por presión aplicada a la fase  $\beta'$  de esta conocida familia de ferroeléctricos. Los compuestos utilizados en los experimentos bajo presión fueron sintetizados en las condiciones habituales para conseguir la fase  $\beta'$ .

Cuando las condiciones no son las habituales, a 873 K se forma la fase  $\beta'$ - $Ho_2(MoO_4)_3$  mezclada con óxido de holmio y el molibdato no estequiométrico con tipo estructural  $Y_2Mo_4O_{15}$ . Al someter la fase  $\beta'$  pura a alta presión, se observa una compresión normal hasta 2.3 GPa. A esta presión ocurre una transición-descomposición en la que coexisten con la fase  $\beta'$ , el óxido de holmio y el tetramolibdato no estequiométrico obtenidos en la síntesis en las que cambiamos las condiciones de sinterización. A 2.5 GPa se forma la fase  $\beta'$ -distorsionada con grupo espacial  $P112$  que muestra una brusca disminución de sus parámetros de celda respecto a la fase  $\beta'$  y sigue mezclada con los dos productos de la descomposición. A partir de 8 GPa, comienza la amorfización, proceso completamente irreversible.

Respecto al molibdato de Tb sintetizado en condiciones no habituales, a 873 K se forman las fases  $Y_2Mo_4O_{15}$  y  $Pr_2Mo_4O_{15}$ . A 923 K se forman las fases  $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$  y del  $Eu_2Mo_4O_{15}$ . No pudimos refinar la fase del óxido de Tb, pero creemos que estaba presente. Cuando la fase  $\beta'$  pura se somete a presión, también experimenta una transición de fase alrededor de 2.2 GPa. Primero aparecen el tetramolibdato del tipo  $Y_2Mo_4O_{15}$  y el molibdato con la estructura del  $Eu_4Mo_7O_{27}$  coexistiendo con la fase  $\beta'$ . A 2.6 GPa aparece, de nuevo, la fase  $\beta'$ -distorsionada con una clara disminución de volumen y se mantienen los molibdatos no estequiométricos. A partir de los 5 GPa comienza la amorfización en un proceso no reversible.

En el caso del molibdato de Eu se obtuvieron tres muestras con distinto tratamiento térmico, 773, 823 y 873 K siguiendo un proceso no habitual. Las distintas mezclas

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

144 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Conclusiones del capítulo 113

conseguidas se identificaron y refinaron con las fases de  $Eu_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Eu_4Mo_7O_{27}$ ,  $Eu_2Mo_4O_{15}$  y  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$ . Al someter a presión la fase  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  pura, se detecta la descomposición parcial en las fases  $Eu_2Mo_4O_{15}$  y  $Eu_4Mo_7O_{27}$  a 2.23 GPa y la formación de la fase  $\beta'$ -distorsionada a 3.1 GPa, coexistiendo con los otros dos molibdatos. A partir de 4 GPa comienza la amorfización irreversible.

La formación de la fase  $\beta'$  distorsionada puede explicarse por el desplazamiento de los lantánidos a los sitios de las vacantes catiónicas en la estructura de la fase  $\beta'$ . También este desplazamiento favorece la descomposición en molibdatos no estequiométricos y óxidos, fenómeno que incluso se adelanta a la formación de la fase  $\beta'$ -distorsionada. Se comprobó que esta descomposición es factible al calcularse los volúmenes de celda por átomo de las mezclas de fases, que eran menores que los correspondientes a la fase  $\beta'$  y ligeramente mayores que la  $\beta'$ -distorsionada. Además, la presión de transición-descomposición y de amorfización aumenta al disminuir el radio iónico.

Finalmente, consideramos que el mejor escenario, avalado por nuestros experimentos de difracción, para una rápida amorfización inducida por presión es esta descomposición en óxidos y molibdatos con otra estequiometría que termina siendo irreversible. Estos resultados no contradicen los resultados experimentales obtenidos en investigaciones previas, más bien los aclaran.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

145 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

146 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



### Resumen

Se prepararon muestras de polvo de la serie  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  ( $x = 0.75, 1, 1.25$ ) por reacción en estado sólido a partir de los trimolibdatos de La y Er. La correlación de las propiedades ferroeléctricas con la estructura cristalina, en función de la concentración de  $x$ , se estudió mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia dieléctrica y óptica, y el ciclo de histéresis ferroeléctrico. El tipo de estructura  $\beta' - Gd_2(MoO_4)_3$  se refinó mediante el método de Rietveld no convencional, incluyendo un análisis de simetría. En contra de lo esperado, las propiedades ferroeléctricas se intensifican a medida que aumenta la concentración de  $Er^{3+}$ : la polarización máxima para  $x = 1.25$  alcanza un orden de magnitud mayor que para  $x = 0.75$ , y la temperatura de Curie aumenta en torno a los 200 K. Este comportamiento inesperado es el opuesto al observado para los ferroeléctricos impropios con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$ , en los que las propiedades ferroeléctricas aumentan al aumentar el radio iónico de RE. Por lo tanto, la serie  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  muestra un "rango de sintonía más amplio" para las propiedades ferroeléctricas que es opuesto a la familia de los trimolibdatos de tierras raras.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

148 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## 5.1 Introducción

Los materiales luminiscentes que contienen iones de tierras raras han despertado mucho interés ya que pueden ser candidatos potenciales para muchas aplicaciones en LEDs, láser de estado sólido, dispositivos de visualización (etiquetado biológico), fotocatalisis (células solares) (Humphreys, 2008; Kaminskii, 2013; Lu et al., 2002; Pinatti et al., 2019; Pust, Schmidt, and Schnick, 2015; Shen, Sun, and Yan, 2008; Smets, 1987; Sun and Xue, 2019; Sun et al., 2021; Zhang et al., 2016). Entre ellos, los molibdatos de tierras raras con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $M \equiv W, Mo$  y RE es el catión de tierra rara) han sido ampliamente estudiados debido a su longevidad, bajo coste, baja toxicidad, estabilidad térmica y fotoquímica (Atuchin et al., 2014; Kaczmarek and Van Deun, 2013; Wan et al., 2010; Xu et al., 2010). Sus propiedades luminiscentes pueden regularse con facilidad variando la concentración y el tipo de tierra rara vía solución sólida o dopaje (Parauha, Yadav, and Dhoble, 2020; Tian et al., 2011; Yi et al., 2002).

El molibdato de gadolinio es el cristal más representativo de esta familia, su interés radica en que posee una fase cuyo tipo estructural, denominado  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ , es a la vez ferroeléctrico y ferroelástico (Cross, Fouskova, and Cummins, 1968). Los trimolibdatos que presentan esta fase son aquéllos con  $RE \equiv Pr - Ho$  e Y, y sus soluciones sólidas (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979). Su simetría polar hace también posible que a la vez sean piroeléctricos y piezoelectricos (Abrahams, 1999). Además, presentan fenómenos ópticos no lineales como la generación de segundo armónico (SHG) y la amplificación Raman (Kaminskii et al., 1997), permitiendo construir láseres más compactos. También son cristales que permiten la absorción multifotónica de los dopantes y realizar procesos no lineales de "up conversion" (Hao et al., 2017). Más recientemente, también se ha prestado atención al acoplamiento de los ordenamientos ferroeléctrico y ferroelástico en capas delgadas de  $Gd_2(MoO_4)_3$  para su aplicabilidad en dispositivos electrónicos (Coy et al., 2017).

El molibdato de gadolinio se distingue también por ser uno de los ferroeléctricos impropios más estudiados, donde el responsable de la polarización y deformación espontáneas es un modo secundario (parámetro de orden secundario en la teoría fenomenológica de Landau (Levanyuk and Sannikov, 1974)). La fase paraeléctrica (fase  $\beta$ ) del molibdato de gadolinio presenta el grupo espacial  $P4_21m$  no polar, estable por encima de 433 K, y está formada por iones  $Gd^{3+}$  rodeados por tetraedros de  $[MoO_4]^{2+}$  (Jeitschko, 1972). Tras la condensación de un modo fonónico primario inestable no polar [asociado con el punto M

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

149 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

(1/2,1/2,0) en el borde de la zona de Brillouin], que se manifiesta como rotaciones cooperativas de los tetraedros  $[MoO_4]^{2+}$ , la estructura se reduce al grupo espacial ortorrómbico  $Pba2$  (*fase  $\beta'$* ) donde se duplica la celda unidad (con la transformación:  $a-b, a+b, c; 0, 1/2, 0$ ). Otro modo (en el centro de la zona de Brillouin), acoplado al anterior, está permitido y tiene carácter secundario pues sólo rompe la simetría hasta el subgrupo intermedio  $Cmm2$  (Perez-Mato, Orobengoa, and Aroyo, 2010). Este modo secundario, con simetría polar, es el responsable de la polarización espontánea  $P_s$  a lo largo del eje  $c$  (y de la deformación espontánea  $\varepsilon_s$ ) en la *fase  $\beta'$*  que se manifiesta por los desplazamientos antiparalelos de los cationes  $Gd^{3+}$  y los aniones  $MoO_4^{2-}$  en esa dirección. Dichos movimientos se cancelan en su mayor parte de forma que la polarización espontánea ( $P_s = 0.2 \mu C/cm^2$ ) adquiere valores de un orden de magnitud menor que en la mayoría de los ferroeléctricos propios, donde la polarización es el modo primario (parámetro de orden primario) (Keve, Abrahams, and Bernstein, 1971; Tolédano and Tolédano, 1987). La principal diferencia entre las estructuras paraeléctrica (paraelástica) y la ferroeléctrica (ferroelástica) está relacionada con los desplazamientos, de alrededor de 0.7 Å, que se observan en algunos oxígenos respecto de su estructura prototipo (paraeléctrica-paraelástica) (Levanyuk and Sannikov, 1974).

Sin embargo, una de las principales consecuencias de que la polarización espontánea aparezca como un efecto secundario es que dan lugar a irregularidades dieléctricas en los ferroeléctricos impropios que los hace considerablemente distintos a los propios. En particular, la dependencia térmica de la permitividad no cumple con la ley de Curie-Weiss (un campo eléctrico no suprime la transición de fase, etc.) (Aizu, 1972; Levanyuk and Sannikov, 1974). Esto permite trabajar en un amplio rango de temperaturas manteniendo la permitividad dieléctrica estable, de modo que la polarización inducida sea fruto del efecto piroeléctrico (o piezoeléctrico) y no de la variación de la permitividad eléctrica (Aizu, 1972; Bousquet et al., 2008; Nordlander et al., 2019). En el caso de los molibdatos de tierras raras, la teoría desarrollada para los ferroeléctricos impropios concuerda cuantitativamente con los experimentos (Cross, Fouskova, and Cummins, 1968; Sawaguchi and Cross, 1973). En la actualidad también se investigan los ferroeléctricos impropios por su potencial como captadores de energía piroeléctrica (Wakamatsu et al., 2017) y por el efecto electro calórico (Bondarev et al., 2022).

Por otra parte, es conocido que el tamaño atómico de los elementos de tierras raras disminuye al aumentar el número atómico. Cuando se sustituye el gadolinio por los elementos de radio iónico mayor (o menor) los átomos de oxígeno de la estructura de baja temperatura se alejan (o se acercan) de la posición media de la estructura paraeléctrica

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

150 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Introducción 119

(paraelástica). Así, los trimolibdatos de Pr - Eu (de Tb - Ho) necesitan más (menos) energía vibracional para alcanzar la temperatura transición; sus temperaturas de transición son más altas: 508 - 434 K (433 - 394 K), respectivamente (Jeitschko, 1972), de acuerdo con el aumento (disminución) del volumen y de la polarización espontánea y los parámetros de red se comportan de forma isotrópica (Brixner et al., 1971). Sin embargo, esta “presión química” no tiene el mismo comportamiento que la expansión térmica o la hidrostática donde, al disminuir el volumen de la celda unidad, aumenta la polarización espontánea y los parámetros de red  $a$  y  $b$  tienen un comportamiento más anisotrópico (González-Silgo et al., 2013; Guzmán-Afonso et al., 2014).

El interés por controlar tanto la ferroelectricidad, las propiedades relacionadas y las propiedades luminiscentes en estos compuestos ha dado lugar al estudio de soluciones sólidas donde se sustituyen diferentes átomos de tierras raras. En este sentido, hay que tener en cuenta que la fase  $\beta'$  no es la más estable en condiciones ambientales. Los molibdatos con RE  $\equiv$  La - Nd son más estables con la estructura del  $La_2(MoO_4)_3$  y los molibdatos con RE  $\equiv$  Sm - Dy con la fase  $\alpha$  [con el tipo estructural  $\alpha-Eu_2(WO_4)_3$ ], ambas son chelitas moduladas (Jeitschko, 1973). Además, los trimolibdatos de tierras raras más pesadas cristalizan en la fase  $\gamma-Sr_2(MoO_4)_3$  hidratada (Evans, Mary, and Sleight, 1998). Dado que la aparición de una u otra fase depende de las condiciones de síntesis y del radio del lantánido, hay que ser muy cuidadoso al trabajar con estos materiales. Lo más sencillo es sintetizar molibdatos con tierras raras que sean isoestructurales, pero también es posible conseguir familias de soluciones sólidas con fases  $\beta'$  a partir de distintas concentraciones de compuestos extremos en el caso de que algunos ellos no cristalicen en esta fase. Por ejemplo, se han estudiado familias de soluciones sólidas de trimolibdatos con resultados interesantes, tanto para las propiedades luminiscentes como ferroeléctricas:  $RE_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  (RE  $\equiv$  Gd, Sm) (Morozov et al., 2014; Raskina et al., 2015),  $Y_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  (Wang et al., 2009),  $Lu_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  (Shmurak et al., 2019),  $Lu_{2-x}Gd_x(MoO_4)_3$  (Wang et al., 2018),  $Gd_{2-x}Bi_x(MoO_4)_3$  (Chokayri, Rabardel, and Elouadi, 1987),  $Gd_{2(1-x)}Yb_{2x}(MoO_4)_3$  (Joukoff et al., 1979) y  $Gd_{2(1-x)}Eu_{2x}(Mo_yW_{1-y}O_4)_3$  (Zhang et al., 2021). En la última solución sólida citada los compuestos extremos  $RE_2(WO_4)_3$ , nunca tienen la fase  $\beta'$ .

En particular, estamos interesados en la serie  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  donde el compuesto intermedio es la solución sólida más investigada. Se han estudiado independientemente la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (Elouadi et al., 1990; Hernández-Suárez et al., 2013) y la luminiscencia de “up conversión” (Bubb, Cohen, and Qadri, 2005; Gu-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

151 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

rudas and Bubb, 2007; Khare, 2020). En este trabajo realizaremos una caracterización completa, por primera vez, de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas en relación con la expansión o compresión de su estructura cristalina y aprovechando la luminiscencia del Er, en función de la concentración  $x$ . Consideramos el interés de estos compuestos, a la vez multiferroicos y luminiscentes, con potenciales aplicaciones todavía por determinar.

## 5.2 Parte experimental y análisis de datos

### 5.2.1 Síntesis

La obtención del sistema  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$ , con  $x = 0.75, 1, 1.25$ , se realizó a partir de las fases  $La_2(MoO_4)_3$  (Fig. D5.1 del Anexo D) y  $\gamma-Er_2(MoO_4)_3$  (Fig. D5.2 del Anexo D), las cuales fueron sintetizadas mediante reacción de estado sólido. Ambas fases fueron sintetizadas, por separado, a partir de los óxidos de  $La_2O_3$  y  $MoO_3$  (Aldrich, 99.99%), para la preparación de la fase  $La_2(MoO_4)_3$  (que denominaremos *LaMo*) y para la fase  $\gamma-Er_2(MoO_4)_3$ , a partir de los óxidos  $Er_2O_3$  y  $MoO_3$ . En ambos casos, antes de realizar la mezcla estequiométrica de los correspondientes óxidos, estos fueron precalcinaados durante 10 h a 923 K en el caso del  $MoO_3$  y 1173 K para el  $La_2O_3$  y el  $Er_2O_3$ . Una vez realizada cada una de las mezclas y la homogenización de los polvos, mediante molienda en un mortero de ágata durante al menos una hora, estos fueron compactados en una prensa hidráulica uniaxial a una presión de 230 MPa. Finalmente, las pastillas resultantes fueron sinterizadas a 1073 K durante 48 h, para la obtención de la fase  $La_2(MoO_4)_3$  y a 1323 K durante 48 h para la obtención de la fase  $\gamma-Er_2(MoO_4)_3$ .

Una vez obtenidas las citadas fases las tres soluciones sólidas se sintetizaron mezclando las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  deshidratada, de forma similar a la mezcla de óxidos. Para el compuesto  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  (Fig. D5.3 del Anexo D) fue necesario aplicar dos tratamientos térmicos, con molienda intermedia y compactación del correspondiente polvo a 230 MPa, a 1073 K y a 1218 K durante 24 h cada uno y un posterior “quenching” hasta 473 K. A los compuestos  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  (Fig. D5.3 del Anexo D) se les aplicó un único tratamiento térmico a 1173 K durante 48 y 36 h respectivamente y un posterior “quenching” hasta 473 K en ambos casos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

152 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Parte experimental y análisis de datos 121

## 5.2.2 Técnicas de caracterización

### Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado tanto para el seguimiento de la síntesis mediante reacción en estado sólido como para la caracterización estructural de las fases una vez obtenidas. Este estudio se ha realizado usando un Difractómetro Panalytical Empyrean con una longitud de onda Cu-K $\alpha$ , correspondiente a dos líneas ( $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$  y  $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_2) = 1.54443 \text{ \AA}$ ) pasando por un filtro de Ni, una rendija de divergencia fija de  $1/2^\circ$  y una rendija de recepción de  $1/8^\circ$ , respectivamente. Las medidas se tomaron en un intervalo angular de  $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y 57 segundos (*Servicio Integrado de Rayos X (SIDIX) 2022*).

### Análisis térmico

Para el estudio de la estabilidad térmica y la determinación de las temperaturas de transición de fase, se utilizó un *SDT650 Simultaneous Thermal Analyzer* (TA Instruments) que realiza de manera simultánea un análisis termogravimétrico (TG/DTG) y una calorimetría diferencial de barrido (DSC) (*Servicio de Análisis Térmico 2022*) en atmósfera inerte, con flujo continuo de nitrógeno y con rampas de calentamiento y enfriamiento de 2, 5 y 10 K/min. en un rango de temperaturas entre 300 y 1173 K.

### Espectroscopía de emisión óptica

Los espectros de emisión en función de la temperatura se obtuvieron colocando la muestra en el centro de un horno tubular controlando la temperatura con un termopar tipo K. La muestra se excitó con un láser continuo a 457 nm desde un lado del horno. En el otro lado del horno se recogió la emisión procedente de la muestra con una lente convexa y se enfocó en una fibra óptica acoplada a un espectrómetro de rejilla simple de 0,3 m (Andor SR-3031-B) equipado con un detector CCD refrigerado (Newton DU920N). Todos los espectros se corrigieron a partir de la respuesta del instrumento.

### Espectroscopía dieléctrica

El estudio de la permitividad dieléctrica y conductividad se realizó en un rango de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz aplicando un voltaje alterno de hasta 1.1 V y en un rango de temperaturas de 313 K hasta 913 K, con ayuda de un analizador de impedancias *HP 4192A LF Impedance Analyzer*. Esta caracterización se realizó sobre pastillas de 13 mm de diámetro y con espesores en el entorno de 0.6 mm y cuyas superficies eran recubiertas con tintura de platino (*6082-Platinum paste- Metalor*).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

153 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### Ciclos de histéresis ferroeléctrica

Se realizó el ciclo de histéresis ferroeléctrica (curvas Polarización (P)-Campo Eléctrico (E)) aplicando una señal triangular con una amplitud máxima de 1900 V y cuyo periodo oscila entre 20 y 30 ms. Estos ciclos se realizaron sobre pastillas, con electrodos (Pt) y a temperatura ambiente. En este caso, el equipo utilizado fue un *Precision LC Main Unit with a High Voltage Precision 10 kV HVI-SC* de Radiant Technologies, Inc. (*Precision LC II Ferroelectric Tester 2022*).

### 5.2.3 Análisis de datos

#### Caracterización estructural

Hemos realizado un refinamiento Rietveld con el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1993) de cada compuesto a partir de los difractogramas tomados a temperatura ambiente y que fueron identificados con la fase ferroeléctrica  $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ . En el caso del compuesto con  $x = 0.75$  se observaron pequeñas impurezas de  $La_2(MoO_4)_3$  y esta fase se añadió al refinamiento. Los perfiles experimentales se modelaron mediante una función de forma de perfil del tipo Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt y para el caso del fondo (*background*) simplemente se escogieron los puntos tal cual aparecían en el perfil. Hemos aplicado una nueva forma alternativa de tratar las estructuras ferroeléctricas distorsionadas respecto de las paraeléctricas analizando los modos de simetría adaptados, utilizando el software AMPLIMODES disponible en el Servidor Cristalográfico de Bilbao (Orobengoa et al., 2009), y el refinamiento Rietveld de las amplitudes de dichos modos de simetría (en lugar de las coordenadas atómicas), utilizando la "suite" de software FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). AMPLIMODES determina la distorsión estructural global que relaciona las fases paraeléctrica o  $\beta$  (prototipo) y ferroeléctrica o  $\beta'$  (distorsionada). La distorsión ferroeléctrica en estos compuestos se descompone en tres modos de simetría (Perez-Mato, Orobengoa, and Aroyo, 2010): un modo primario que corresponde a la representación irreducible  $M_2 + M_4$  asociada al punto M (1/2, 1/2, 0) en el límite de la zona de Brillouin. Un modo polar secundario, en el centro de la zona de Brillouin, tiene la simetría dada por la representación irreducible  $\Gamma_3$ . Por último, otro modo secundario, dado por la representación irreducible  $\Gamma_1$ , mantiene la simetría de la fase prototipo. Algunas de las amplitudes de estos modos de simetría podrían ser anuladas, lo que ayudaría a reducir el número de parámetros del refinamiento. Este refinamiento presenta muchas ventajas, sobre todo en el caso que nos ocupa, donde las distorsiones son provocadas por los átomos de oxígenos con amplitudes de dispersión de los rayos X muy pequeñas. Además, de esta forma podemos correlacionar la amplitud total del modo polar  $\Gamma_3$  con la polar-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

154 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Parte experimental y análisis de datos 123

ización espontánea para cada compuesto y los resultados obtenidos a partir de los ciclos de histéresis ferroeléctrica. La estructura prototipo paraeléctrica (*fase β*) la calculamos a partir de la estructura teórica del  $LaEr(MoO_4)_3$  (*fase β'*) con el programa PSEUDO (Capillas et al., 2011). Tomamos los resultados de la *fase β'* calculada teóricamente con un volumen de  $1200 \text{ \AA}^3$  (Hernández-Suárez et al., 2013). Así, conseguimos una estructura que no dependiera de condiciones experimentales y con los mismos átomos que los compuestos que queríamos analizar. Entonces, refinamos los denominados AMPLIMODOS para obtener la estructura de los tres compuestos estudiados con la *fase β* calculada. También se refinó el factor de ocupación de los dos sitios posibles (posiciones de Wyckoff *4c*) que el grupo espacial *Pba2* permite para las tierras raras y que provienen del sitio de Wyckoff *4e* en el grupo espacial *P421m* de dos formas diferentes (Jeitschko, 1972): **1**) suponiendo que uno de los sitios estaba ocupado exclusivamente por átomos de La o Er y se refinaba el factor de ocupación de un segundo sitio para el átomo de La o para el de Er; de forma que la suma de los factores fuera 1. **2**) Se consideraba válida la concentración de partida de la síntesis y se refinaba la ocupación en cada sitio, de forma que los factores de ocupación del átomo La deben sumar (2-x) y los del átomo de Er deben sumar x. También se refinaron los factores térmicos isotrópicos para los átomos de La, Er y Mo y se dejaron fijos los de átomos de oxígeno.

#### Caracterización dieléctrica

Las propiedades dieléctricas, es decir, la parte real de la permitividad compleja  $\epsilon'$  y de la conductividad  $\sigma'$  de las tres muestras, se estudiaron mediante la medición de la impedancia compleja  $Z^*(\omega)$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas. La permitividad compleja  $\epsilon^*(\omega)$  se evaluó a partir del valor obtenido de  $Z^*(\omega)$  según la siguiente relación:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{t}{i\omega\epsilon_0 Z^*(\omega) A} \quad (5.1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío y A, el área del electrodo y t el espesor de la muestra. A su vez, la permitividad compleja puede expresarse, también, como:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\frac{\sigma'(\omega)}{\omega} \quad (5.2)$$

donde  $\sigma'(\omega)$  es la parte real de la conductividad.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

155 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

El análisis de los espectros de conductividad se ha realizado en base a la Respuesta Dieléctrica Universal (UDR), una ley de potencia empírica que puede describir la dependencia en frecuencia y temperatura de la respuesta dieléctrica en una amplia gama de materiales desde vidrios a cristales iónicos, semiconductores policristalinos y amorfos (Bagdassarov, Freiheit, and Putnis, 2001; Cardwell and Ginley, 2002; Francis, 2016; Galwey and Brown, 1999; Syamaprasad and Vallabhan, 1980). Así, la parte real del espectro de conductividad  $\sigma'(\omega)$  tiende hacia la conductividad de corriente continua ( $\sigma_{dc}$ ) a medida que la frecuencia disminuye y muestra un régimen dispersivo en el que la conductividad aumenta fuertemente con la frecuencia. Jonscher propuso la siguiente dependencia para la parte real de la conductividad (Jonscher, 1983):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (5.3)$$

donde A es una constante que depende de la temperatura y s tiene un valor que oscila entre 0 y 1, que depende de las interacciones de muchos cuerpos entre los portadores de carga. Sin embargo, en este trabajo se utiliza una versión ligeramente diferente de la ecuación anterior (Guzmán-Afonso et al., 2011b):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \cos\left(\frac{s\pi}{2}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^s \right] \quad (5.4)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia en la que se produce el cambio de pendiente en la componente real de la conductividad compleja. Al ajustar las curvas de conductividad real tomadas a diferentes temperaturas, se obtendrá la dependencia térmica de los parámetros de ajuste ( $\sigma_{dc}$ ,  $\omega_p$  y s). El estudio de la dependencia térmica de estos parámetros, junto a la permitividad y conductividad eléctricas, permitirá detectar las temperaturas de transición y la dinámica seguida por las cargas y dipolos que contribuyen a su comportamiento anómalo alrededor de la transición de fase. Para completar este estudio se compararán los resultados de las medidas de la luminiscencia del Er a distintas temperaturas, en los tres compuestos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

156 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### 5.3 Resultados y discusión

#### 5.3.1 Fase ferroeléctrica a temperatura ambiente

##### Estructura cristalina

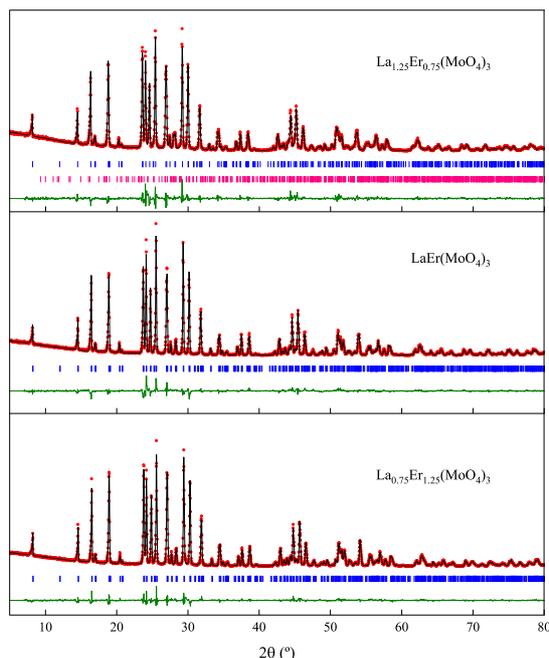


Figura 5.1: Resultado del refinamiento Rietveld para los tres compuestos estudiados. Se indican los datos observados experimentales (rojo), calculados (negro) y la diferencia entre ambos (oliva). Además de las posiciones de Bragg para cada una de las fases (azul) y la fase  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (rosa).

En los análisis de rutina se identificó la fase  $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  y se observó un desplazamiento de los picos hacia la izquierda (ángulos de Bragg más bajo) de acuerdo con el incremento del volumen al aumentar la concentración de La. En la figura 5.1 se muestran los resultados del refinamiento. Se conocía que esta solución sólida se expande para un dominio amplio de valores de x; cuando en la síntesis se parte de óxidos, x varía según la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

157 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

temperatura de “quenching y annealing” y que va desde  $x = 0.4$  hasta  $x = 1.15$  (Elouadi et al., 1990). Nosotros hemos conseguido ampliar este rango hasta  $x = 1.25$ , realizando la solución sólida de los compuestos extremos con diferentes proporciones.

Tabla 5.1: Parámetros de celda, AMPLIMODOS y factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento de los difractogramas de los compuestos  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  con  $x = 0.75, 1, 1.25$ .

	$x = 0.75$	$x = 1$	$x = 1.25$
$a(\text{Å})$	10.44582(17)	10.41296(11)	10.38488(10)
$b(\text{Å})$	10.49428(17)	10.45382(11)	10.42402(10)
$c(\text{Å})$	10.85791(15)	10.79972(10)	10.73736(9)
$V(\text{Å}^3)$	1190.258(32)	1175.606(21)	1162.342(18)
$\Gamma_1(\text{Å})$	0.45(5)	1.00(4)	0.61(3)
$\Gamma_3(\text{Å})$	0.53(11)	0.67(10)	0.68(8)
$M_2 + M_4(\text{Å})$	2.51(10)	2.35(7)	2.11(6)
$R_p // R_{wp}(\%)$	9.40 // 10.4	11.9 // 12.9	12.2 // 13.2
$R_{exp}(\%)$	6.40	6.92	7.45
$\chi^2$	2.63	3.32	3.13
$R_B // R_F(\%)$	3.82 // 3.12	6.73 // 4.57	3.83 // 2.22

Para el compuesto con mayor contenido en La se identificó la fase  $La_2(MoO_4)_3$  con poca resolución, y también se refinó dejando la mayoría de los parámetros fijos (utilizando los datos publicados para esta fase (Jeitschko, 1973)), con lo que se mejoraron los resultados del refinamiento completo. En el compuesto intermedio  $LaEr(MoO_4)_3$ , posibles impurezas de los compuestos extremos no pudieron ser identificadas por el ruido de fondo. Los resultados obtenidos para el compuesto intermedio son muy similares a los publicados por Hernández-Suárez *et al.* (Hernández-Suárez et al., 2013). Los mejores resultados del refinamiento se obtuvieron para el compuesto con mayor contenido en Er. Puede explicarse que el modo de simetría  $\Gamma_1$ , compatible con la simetría de la fase paraeléctrica disminuya al aumentar el contenido en La porque el volumen de celda de este compuesto es el más próximo al de la fase paraeléctrica prototipo y que calculamos tal como se explicó en el apartado 5.2.3 (caracterización estructural). Por el contrario, el modo no polar  $M_2 + M_4$ , aumenta. Este hecho puede estar relacionado con la diferencia de longitud entre los parámetros  $a$  y  $b$ , mayor al disminuir  $x$ . Cabe destacar que, a medida que aumenta el contenido en Er, aumenta ligeramente la amplitud del modo polar  $\Gamma_3$ . Esto es indicativo de que el compuesto  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  es el que tiene mayor carácter ferroeléctrico. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de los parámetros de celda, factores de ocupación, amplimodos totales (calculados para la celda unidad) y los factores de acuerdo del refinamiento.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

158 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En la Figura 5.2 representamos los valores de los parámetros de celda calculados respecto al volumen de celda de nuestras soluciones sólidas para compararlos con los trimolibdatos de la serie completa de las tierras raras con la fase  $\beta'$ . Se observa que los parámetros  $c$  son ligeramente mayores y los  $a$  y  $b$  ligeramente menores. También se observa una menor dispersión de los parámetros  $a$  y  $b$  a medida que disminuye el contenido en Er que es mucho más clara en los trimolibdatos puros cuando el radio iónico del lantánido disminuye. Este comportamiento es contrario a lo que normalmente sucede cuando disminuye el volumen de la celda por la disminución de la  $T$  o el aumento de la  $P$ . En estos casos, al disminuir  $T$  y aumentar  $P$ , los parámetros  $a$  y  $b$  se contraen, pero anisotrópicamente, es decir, la diferencia  $a-b$  aumenta (González-Silgo et al., 2013; Guzmán-Afonso et al., 2014; Hernández-Suárez et al., 2013). En definitiva, esta mayor distorsión respecto de la fase paraeléctrica, reflejada en los parámetros de celda, no se aprecia en el compuesto con mayor concentración de Er y que "a priori" parece tener mayor carácter ferroeléctrico.

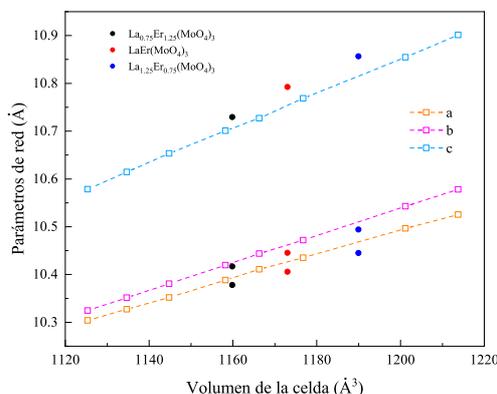


Figura 5.2: Parámetros de red para los tres compuestos  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  ( $x = 0.75, 1$  y  $1.25$ ) y para la serie de trimolibdatos de lantánidos  $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$  (con RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Ho) en función del volumen de celda.

Teniendo en cuenta la estructura cristalina (Ver Tabla 5.2) y el primer tipo de refinamiento de los factores de ocupación, observamos que el compuesto con mayor contenido en Er tenía una concentración mayor de este elemento que la esperada y que el compuesto con mayor contenido en La también tenía una mayor concentración. En el compuesto

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

con concentración intermedia prácticamente no se diferenciaban los factores de ocupación de las dos tierras raras. Respecto al segundo tipo de refinamiento de los factores de ocupación, se observó una marcada tendencia al ordenamiento de los átomos de La y Er en los dos sitios cristalográficos posibles. Para el compuesto intermedio no se apreció diferencia entre la preferencia por alguna de las dos posiciones posibles y tampoco cambios en la concentración.

Respecto a las coordenadas atómicas, no se observaron cambios importantes en las amplitudes de los modos de simetría relacionadas con los átomos más pesados. Las diferencias estructurales respecto a la fase paraeléctrica estaban relacionados con los desplazamientos de los oxígenos (amplitudes mayores), tal y como se esperaba. En el **Anexo D** (Ver Tabla **D5.1**, **D5.2** y **D5.3**) se presentan las coordenadas atómicas calculadas para los tres compuestos comparándolas con las del compuesto utilizado como prototipo, la estructura teórica del  $LaEr(MoO_4)_3$  calculada teóricamente para el grupo espacial paraeléctrico, como hemos explicado en la sección 5.2.3. De nuevo, el compuesto  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  presenta mayores desplazamientos en el eje Z, de acuerdo con el mayor valor de la amplitud  $\Gamma_3$ . No es sencillo calcular la polarización espontánea a partir de cargas puntuales porque es complicado obtener las posiciones de los oxígenos y sus cargas efectivas en dichas posiciones. Sin embargo, con la suma de desplazamientos  $\Delta(\Gamma_3)$  con la simetría  $\Gamma_3$  y la carga del electrón se pueden estimar las polarizaciones  $P_s(\Gamma_3)$ :

$$P_s(\Gamma_3) = e \cdot \Delta(\Gamma_3) / V_{cell} \quad (5.5)$$

Se obtuvieron resultados con órdenes de magnitud esperados, entre 0.7 y 0.9  $\mu C/cm^2$ . Con estos resultados podemos decir que el comportamiento de nuestra serie de compuesto es inesperadamente contrario al de los molibdatos puros, en los que el carácter ferroeléctrico aumenta con el aumento de radio iónico del lantánido (Brixner et al., 1971), aunque el comportamiento de los parámetros de celda es muy similar.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

160 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla 5.2: Distancias de enlace de los poliedros de coordinación en los compuestos  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  y las fases  $\beta$  y  $\beta'$  calculadas.

		$x = 0.75$	$x = 1$	$x = 1.25$	Fase $\beta$ teórica	Fase $\beta'$ teórica
<b>Mo(1)</b>	O(34) $1/2-x, -1/2+y, z$	1.71(3)	1.81(3)	1.69(3)	1.7426	1.7709
	O(1) $x, y, z$	1.76(8)	1.811(12)	1.692(45)	1.7612	1.7705
	O(2) $1/2-x, -1/2+y, z$	1.87(3)	1.646(14)	1.765(9)	1.8067	1.8068
	O(33) $x, -1+y, z$	1.73(3)	1.77(3)	1.82(4)	1.7423	1.7767
<b>Mo(12)</b>	O(12) $x, y, z$	1.774(5)	1.811(12)	1.71(7)	1.7613	1.7686
	O(3) $1/2+x, 3/2-y, z$	1.72(3)	1.66(2)	1.72(2)	1.7425	1.7725
	O(22) $1/2+x, 3/2-y, z$	1.89(3)	1.748(18)	1.856(16)	1.8070	1.8290
	O(32) $x, y, z$	1.74(3)	2.10(2)	1.92(3)	1.7422	1.7733
<b>Mo(2)</b>	O(43) $x, y, z$	1.82(3)	1.79(5)	1.76(5)	1.776	1.7747
	O(42) $x, y, -1+z$	1.74(3)	1.77(4)	1.78(5)	1.769	1.7789
	O(4) $x, y, -1+z$	1.79(3)	2.04(4)	1.78(5)	1.7768	1.7812
	O(44) $x, y, z$	1.81(3)	1.92(5)	1.88(4)	1.7770	1.7754
<b>La/Er</b>	O(43) $-x, 1-y, z$	2.38(4)	2.39(4)	2.28(4)	2.2862	2.3687
	O(44) $1/2-x, -1/2+y, z$	2.21(4)	2.34(4)	2.37(4)	2.2864	2.3708
	O(34) $1/2-x, -1/2+y, z$	2.37(3)	2.28(3)	2.39(3)	2.3404	2.4329
	O(12) $1/2-x, -1/2+y, z$	2.325(3)	2.280(12)	2.423(4)	2.3506	2.4441
	O(2) $x, y, z$	2.41(4)	2.459(13)	2.435(15)	2.4622	2.5139
	O(33) $-x, 1-y, z$	2.45(4)	2.40(3)	2.45(3)	2.3402	2.4555
	O(2) $-x, 1-y, z$	2.44(4)	2.633(14)	2.550(15)	2.4620	2.5469
	O(33) $1/2-x, -1/2+y, z$	3.41(4)	3.50(3)	3.46(4)	3.8879	3.3414
	O(34) $-x, 1-y, z$	4.38(4)	4.23(3)	4.21(4)	3.8875	4.3564
	<b>Er/La</b>	O(4) $1/2+x, 1/2-y, z$	2.17(2)	1.92(4)	2.22(5)	2.2860
O(22) $1+x, -1+y, z$		2.24(4)	2.26(3)	2.41(6)	2.4620	2.3700
O(1) $1-x, -y, z$		2.322(3)	2.27(1)	2.415(3)	2.3507	2.2633
O(32) $1-x, 1-y, z$		2.45(3)	2.321(21)	2.37(3)	2.3404	2.2981
O(42) $1-x, 1-y, z$		2.38(2)	2.445(39)	2.40(5)	2.2863	2.2196
O(3) $1/2+x, 1/2-y, z$		2.44(3)	2.454(21)	2.55(3)	2.3402	2.3502
O(22) $1-x, 1-y, z$		2.54(4)	2.738(36)	2.45(6)	2.4622	2.4342
O(3) $1-x, 1-y, z$		3.61(3)	3.87(2)	3.58(4)	3.8879	3.8530
O(32) $1/2+x, 1/2-y, z$		3.90(3)	3.895(21)	4.2(4)	3.8875	4.0432

Para encontrar los mecanismos responsables de este comportamiento inesperado, comparamos los entornos de los lantánidos en los tres compuestos. En la Tabla 5.2 se presentan las distancias de enlace en los poliedros componentes de las estructuras cristalinas de los tres compuestos estudiados. Se distinguen los sitios con mayor ocupación de átomos de La (La/Er) de los sitios con mayor ocupación de átomos de Er (Er/La). Observamos que los resultados del compuesto intermedio tienen mayor desviación estándar y longitudes más dispersas porque los patrones de difracción tenían peor resolución. En la Figura 5.3

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

dibujamos los entornos de coordinación, los sitios cristalográficos con mayor ocupación de átomos La (izquierda) y con mayor ocupación de átomos de Er (derecha). Los enlaces más gruesos indican distancias más cortas, las distancias más largas que no forman parte del poliedro se dibujan con líneas discontinuas. Los símbolos Mo(1) y Mo(12) pertenecen a los átomos Mo que, en la estructura paraeléctrica, corresponden al átomo de molibdeno que forma los tetraedros menos simétricos. El símbolo Mo(2) pertenece al átomo de Mo que forma en la estructura paraeléctrica el tetraedro molibdato más simétrico. En general, los tetraedros son bastante regulares y las posibles dispersiones no responden a un patrón claro que dependa de la concentración de lantánido. Los poliedros de coordinación de los lantánidos mantienen el número de coordinación siete y la geometría de prisma triangular “capsulado” formando, a su vez, dímeros poliédricos con las distancias  $Ln \cdots Ln$  más cortas (entre 3.95 y 4.0 Å). En general, se observa un acortamiento (alargamiento) de las distancias de enlace en los sitios con más contenido en Er (La) en relación con la fase prototipo en la que ambos sitios eran equivalentes por simetría. También se han señalado en la figura 5.3 y en la tabla 5.2 las distancias más próximas que corresponden a la segunda esfera de coordinación, con longitudes similares a los contactos más cortos:  $Ln \cdots Ln$ ,  $Mo \cdots Mo$  y  $Mo \cdots Ln$ . Se observa un acortamiento anómalo de la distancia  $La \cdots O(33)$  y un alargamiento de la distancia  $La \cdots O(2)$ . Esto se explicaría en términos del “teorema de la distorsión” del modelo de valencias de enlace (Brown, 2006) por la tendencia del La a tener un número de coordinación 8, de forma que este acortamiento aumenta la suma de valencias de enlace para que la valencia del La incremente su valor hasta 3 v.u. (unidades de valencia) con un entorno de 8 oxígenos más próximos. En el caso de los sitios con más ocupación de átomos de Er, las dos distancias equivalentes  $Er \cdots O(3)$  y  $ErO(32)$  son más similares, tal y como ocurre en la fase prototipo. Sin embargo, se produce un alargamiento anómalo de uno de los enlaces de coordinación  $Er \cdots O(22)$ . En este caso la coordinación del Er más común es de 6 átomos de oxígeno, con este alargamiento y mayor acortamiento del resto de enlaces, se consigue que la suma de valencias de enlace del átomo de Er se acerque a 3 v.u. con 6 oxígenos más próximos. Se trata de un reajuste que hace posible una mayor diferenciación entre ambos sitios, en contraste con lo que ocurre en la fase ferroeléctrica de otros molibdatos de lantánidos puros, con los entornos de los sitios cristalográficos de los lantánidos menos distinguibles.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

162 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

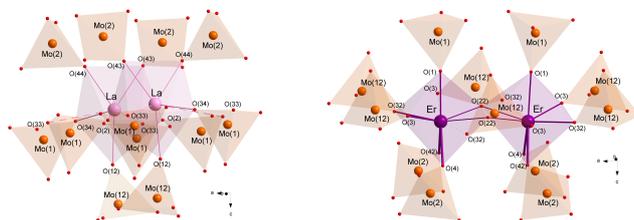


Figura 5.3: Entornos de coordinación de los sitios con mayor concentración de La (izquierda) y mayor concentración Er (derecha). Se dibujan más gruesos los enlaces más cortos y en discontinua aquellos que no pertenecen al poliedro de coordinación.

Si representamos la estructura cristalina completa de los tres compuestos estudiados, podemos apreciar cómo se ven afectados estos entornos de coordinación con los desplazamientos calculados de los oxígenos, en comparación con la estructura paraeléctrica. En la figura 5.4 se presenta una vista de dichas estructuras prácticamente perpendiculares al eje  $b$ , de forma que el eje polar (eje  $c$ ) esté en la dirección vertical de la figura. Los tres tipos de tetraedro molibdato se sitúan sin compartir vértices en tres capas distintas perpendiculares al eje  $c$ . Entre estas capas se colocan los lantánidos formando poliedros de coordinación al compartir los vértices de los tetraedros. Las flechas negras indican los desplazamientos de los oxígenos respecto de la estructura prototipo más simétrica (con la estructura de la fase paraeléctrica) con la simetría del modo polar  $\Gamma_3$ . Nótese que las amplitudes (módulos de los vectores) se han hecho mayores para visualizarlos mejor. A simple vista se observa que estos desplazamientos son mayores en el compuesto con mayor cantidad de Er. Los desplazamientos más acusados en el eje  $Z$  se observan para los oxígenos “ecuatoriales” de los molibdatos  $[(Mo(1))O_4]^{2-}$  y  $[(Mo(12))O_4]^{2-}$ , especialmente los oxígenos O(2) y O(22). Los desplazamientos de los oxígenos de los molibdatos  $[(Mo(2))O_4]^{2-}$  son más cortos y similares para los cuatro oxígenos implicados; O(4), O(42), O(43) y O(44). También forman los enlaces más cortos de los poliedros  $LaO_7$  y  $ErO_7$ . Al introducir Er estos desplazamientos pierden la componente en la dirección  $z$ . El pequeño desplazamiento en esta dirección, pero de sentido contrario a los desplazamientos de los oxígenos “ecuatoriales” crece cuando aumenta la concentración de La y restan amplitud al modo  $\Gamma_3$ , de forma que se pierde carácter ferroeléctrico. Este comportamiento puede compararse al de la solución sólida  $Gd_xBi_{2-x}(MoO_4)_3$  donde también disminuye el carácter ferroeléctrico (disminuye la temperatura de Curie) al introducir el Bi, con mayor radio iónico que el Gd. En este caso, los autores explican que es debido a la mayor covalencia en los enlaces de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

163 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

coordinación del Bi, pero no dan detalles estructurales en su trabajo (Chokayri, Rabardel, and Elouadi, 1987). En el caso de las soluciones sólidas  $Gd_xYb_{1-x}(MoO_4)_3$  también encuentran anomalías cuando sustituyen el Gd por Yb, respecto de otras tierras raras con mayor radio iónico, pero no explican por qué (Zhang et al., 2021).

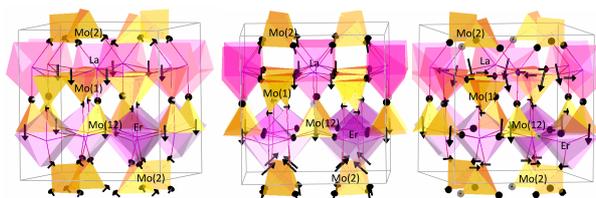


Figura 5.4: Vistas prácticamente perpendiculares al eje  $b$ , el eje  $c$  está en la dirección vertical de la figura de las estructuras con fase  $\beta'$  de:  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  (izquierda),  $LaEr(MoO_4)_3$  (centro) y  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  (derecha). Las flechas negras se refieren a los desplazamientos de los oxígenos con la simetría del modo  $\Gamma_3$  respecto a la fase prototipo  $\beta$ .

#### Ciclos de histéresis ferroeléctrico

La figura 5.5 muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos (P-E) de los tres materiales obtenidos a temperatura ambiente y a 33 Hz, a diferentes campos eléctricos comprendidos entre 5.88 y 33.3 kV/cm.

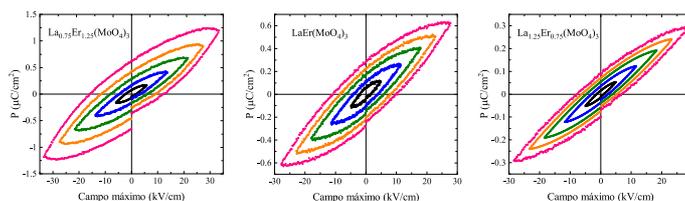


Figura 5.5: Ciclos de histéresis a temperatura ambiente y a 33 Hz. Los campos máximos aplicados para los tres compuestos son: 5.88 kV (negro), 13.72 kV (azul), 21.57 kV (oliva), 27.45 kV (naranja) y 33.33 kV (rosa).

Tal y como se puede apreciar, con el aumento de la concentración de lantano, el área de los ciclos de histéresis disminuye, lo cual puede relacionarse con una pérdida del carácter ferroeléctrico. Esta situación es particularmente notoria en el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  el cual presenta el ciclo de histéresis más pequeño. Por otro lado, atendiendo a los resultados mostrados en la tabla 5.3 (o en la Fig. D5.4 y D5.5 del Anexo D), se observa un comportamiento intermedio del  $LaEr(MoO_4)_3$  entre el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  y el

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.	
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Resultados y discusión 133

$La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . Esto es, los valores de  $P_r$  y  $P_{max}$  para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  son mayores, pero del mismo orden de magnitud a los mostrados por el  $LaEr(MoO_4)_3$ , sin embargo, los mostrados por  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  son casi un orden de magnitud inferior. Se aprecia, además, (Fig. D5.4 del Anexo D), que para el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ , tanto  $P_r$  como  $P_{max}$  aumentan de manera lineal con el incremento del campo aplicado hasta 30 kV/cm.

Tabla 5.3: Valores de la polarización remanente ( $P_r$ ), polarización máxima ( $P_{max}$ ) y campo coercitivo ( $E_c$ ) a diferentes campos eléctricos aplicados para los tres materiales.

	$La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$			$LaEr(MoO_4)_3$			$La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$		
$E$ (kV/cm)	13.72	21.57	33.33	13.72	21.57	33.33	13.72	21.57	33.33
$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )	0.1558	0.2860	0.6192	0.1068	0.2890	0.2840	0.0338	0.0531	0.0889
$P_{max}$ ( $\mu C/cm^2$ )	0.4051	0.6761	1.1961	0.2593	0.4219	0.6233	0.1223	0.1915	0.2941
$E_c$ (kV/cm)	3.2133	6.0466	12.0466	4.7631	8.9441	11.8140	2.9407	3.9194	8.1080

De acuerdo con esta tendencia se comprueba que, a mayor concentración de lantano, menor será el carácter ferroeléctrico del material. Este resultado coincide cualitativamente con los resultados estructurales, donde la distorsión ferroeléctrica es mayor en los compuestos con menor contenido de La. Además, se destaca la diferencia de los valores ( $P_r$  y  $P_{max}$ ) de casi un orden de magnitud entre los compuestos con mayor y menor concentración de La. En este último caso, la polarización máxima es mayor que en los ferroeléctricos impropios conocidos con fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$  en los que, al contrario de lo que sucede en las soluciones sólidas estudiadas, la polarización espontánea aumenta cuando aumenta el radio iónico del lantánido (Borchardt and Bierstedt, 1967; Brixner et al., 1971). Es importante puntualizar la importancia de tener valores de  $P_{max}$  en el rango de los ferroeléctricos propios (con  $x = 1.25$ ), añadiendo que también se obtienen campos coercitivos grandes (con  $x = 0.75$ ), es decir, la polarización inducida se mantiene incluso sometiendo al material a campos eléctricos intensos.

No fue posible distinguir claramente la pérdida del ciclo de histéresis al aumentar la temperatura para  $LaEr(MoO_4)_3$  y el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ , en los ensayos realizados. Para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  se observó un estrechamiento o reducción del área efectiva del ciclo con la temperatura, como es esperable en un material ferroeléctrico.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

165 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

5.3.2 Transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica

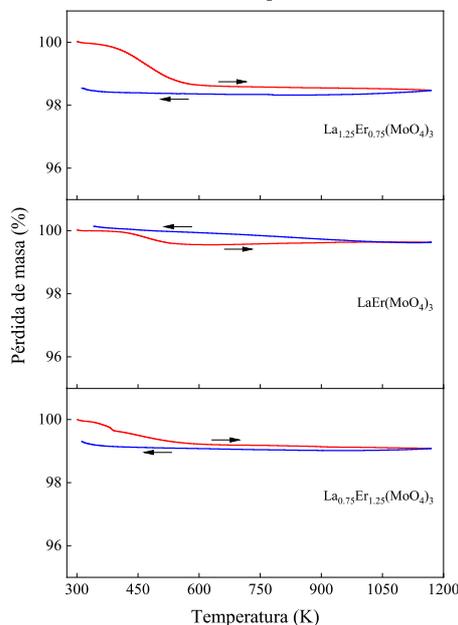


Figura 5.6: Curvas TG correspondiente a un ciclo de calentamiento (roja) - enfriamiento (azul).

**Análisis térmico**

En la Fig. 5.6 se muestran las curvas TG, para los tres compuestos, en un ciclo de calentamiento-enfriamiento, observándose sólo una pequeña pérdida de masa que es inferior al 2%, en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 500 K, durante la etapa de calentamiento. No se detectó ninguna pérdida de masa posterior, por lo que los tres compuestos son térmicamente estables hasta 1173 K. Esta pequeña pérdida de masa es debida a la evaporación de humedad absorbida en la superficie. No se presentan los resultados de los DSC porque no se detectaron claramente las temperaturas de transición. Dichas temperaturas se analizaron con mejores resultados con las espectroscopías dieléctricas y de emisión del  $Er^{3+}$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

**Propiedades dieléctricas**

La dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a diferentes frecuencias para los tres materiales se muestra en la figura 5.7, observándose anomalías de  $\epsilon_r'$  en el rango de temperaturas entre 608 y 613 K para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  y entre 348 y 353 K para el  $LaEr(MoO_4)_3$ . En cuanto al  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ , no se observa anomalía de  $\epsilon_r'$  en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 800 K. Se observa también que, con el incremento de la concentración de  $La^{3+}$  por un lado, la temperatura de transición se desplaza a más baja temperatura y por otro, una disminución de los valores de  $\epsilon_r'$ . Otro aspecto a destacar en la figura 5.7, típico de los ferroeléctricos impropios, es que los valores de  $\epsilon_r'$  varían muy poco en el entorno de las temperaturas de transición (Bousquet et al., 2008); así para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$   $\epsilon_r'$  varía entre 66 y 62 y para  $LaEr(MoO_4)_3$ , entre 21 y 24. De nuevo, se observa que con mayor concentración de lantano disminuye la temperatura de Curie. Estos resultados tampoco están de acuerdo los obtenidos por Elouadi *et al.* (Elouadi et al., 1990) que estudiaron este mismo sistema, encontrando que la temperatura de Curie aumentaba con la concentración de lantano. Sin embargo, son coherentes con los valores obtenidos de polarización en los ciclos de histéresis y con la mayor distorsión respecto a la fase paraeléctrica analizada con los resultados de difracción de rayos X.

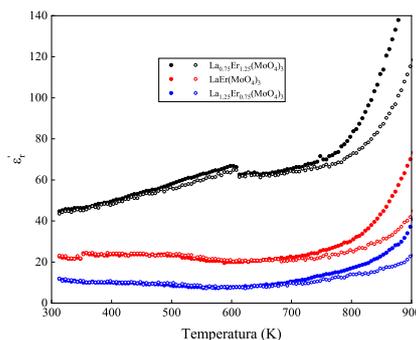


Figura 5.7: Parte real de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a 50 kHz (●) y 100 kHz (○) para los tres compuestos estudiados.

Las temperaturas de Curie aumentan cuando la polarización espontánea aumenta (Abrahams, 1999). En el caso de la composición intermedia, otros autores obtienen temperaturas de Curie superiores: 500 K (Elouadi et al., 1990) y, alrededor de 473 K (Hernández-Suárez

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

et al., 2013). Estas diferencias sugieren que no se ha determinado correctamente la concentración de La (o Er) en estos compuestos habiendo exceso de Er. En nuestro caso, es posible que las muestra  $LaEr(MoO_4)_3$  tengan mayor contenido de La que de Er, pero para nosotros es prácticamente inapreciable.

Esta dispersión de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja conlleva cambios en la conductividad eléctrica. Así, en la Fig. 5.8 se presentan los resultados de los espectros de la parte real de la conductividad eléctrica ( $\sigma'$ ) en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas, para la muestra  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  y para las otras dos restantes,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  (ver Fig. D5.6 y Fig. D5.7 en el Anexo D) con los correspondientes ajustes a la ecuación 5.4. Se observa que la conductividad para los tres compuestos aumenta muy débilmente con la temperatura para una frecuencia fija.

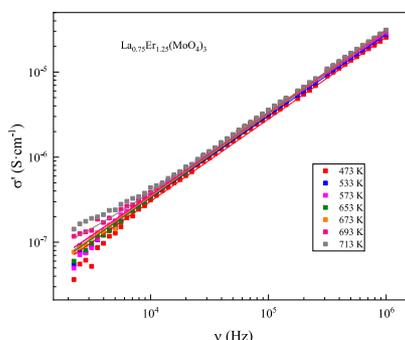


Figura 5.8: Parte real de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia a varias temperaturas para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . Las líneas sólidas corresponden con los ajustes a la ecuación 5.4.

Del ajuste de los citados espectros a la ecuación 5.4 se obtiene la dependencia del parámetro  $s$  con la temperatura para cada uno de los compuestos (Fig. 5.9). El citado parámetro es muy sensible a cambios en el entorno de los iones (transiciones de fases, distorsiones de la estructura cristalina, descomposiciones, etc.) los cuales pueden afectar a la movilidad de los portadores de carga (Laref, 2018). Se puede observar para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  cómo el parámetro  $s$  disminuye hasta un valor de 0.96 al aumentar la temperatura, alcanzando un mínimo en 593 K; temperatura que está en el entorno donde

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

se observó la anomalía de  $\epsilon_r^{-1}$  para este compuesto. En cuanto al  $LaEr(MoO_4)_3$  no se aprecia bien la anomalía observada en las medidas dieléctricas.

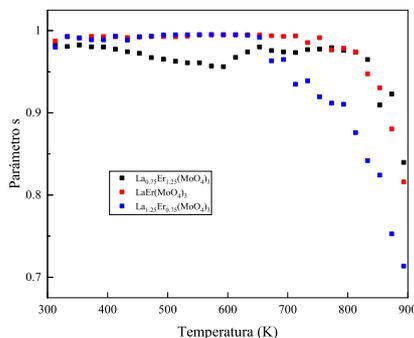


Figura 5.9: Parámetro s en función de la temperatura para las tres muestras.

Por otro lado, desde la Fig. 5.9, se aprecia que el valor de s para el  $LaEr(MoO_4)_3$ , presentan un valor constante de 0.99, hasta la temperatura de 753 K, a partir de la cual el parámetro s disminuye con el incremento de temperatura hasta alcanzar un valor de 0.82 a 893 K, mientras que para el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  s disminuye a partir de 653 K hasta alcanzar un valor de 0.71 a 893 K. Para el  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  también se observa el decrecimiento de s más importante a partir de 653 K. Esta disminución brusca del parámetro s puede estar relacionada con una nueva transición a más alta temperatura. La familia de compuesto  $RE_2(MoO_4)_3$  sufre transiciones  $\beta$ - $\alpha$ , siendo  $\alpha$  una fase chelita modulada de alta temperatura (Nassau, Levinstein, and Loiacono, 1965). Esta diferencia de comportamiento del parámetro s con la temperatura puede relacionarse con las diferentes interacciones de los portadores de carga con la estructura cristalina de cada uno de los tres compuestos, que dependen de la concentración x.

#### Espectros de emisión del $Er^{3+}$

La espectroscopía de emisión como técnica de caracterización de los ferroeléctricos se ha incluido en este estudio con la idea de corroborar las temperaturas de transición observadas en la caracterización dieléctrica; dado que los iones lantánidos son sensibles a los cambios estructurales (Martin et al., 2003), por lo tanto, estos iones pueden ser utilizados como sondas ópticas para detectar transiciones de fase estructurales.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

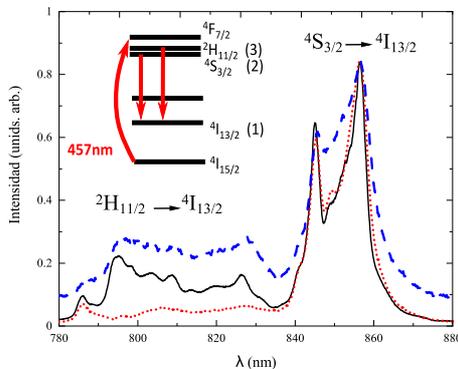


Figura 5.10: Espectro de emisión obtenido a 410 K excitando en 457 nm una muestra de  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$ . En el inset se presenta un esquema de niveles simplificado del ion  $Er^{3+}$  y las transiciones implicadas en la excitación y las bandas de emisión.

En la Fig. 5.10 se muestran los espectros de emisión de las muestras  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ ,  $LaEr(MoO_4)_3$  y  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  obtenidos a 410 K bajo una excitación a 457 nm. Estos espectros muestran las típicas bandas de emisión procedentes de los iones  $Er^{3+}$  correspondientes a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (800 - 830 nm) y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (840 - 860 nm). Además, como puede verse en esta figura, estas bandas muestran picos agudos debido al desdoblamiento Stark de los niveles implicados, lo que indica que los iones  $Er^{3+}$  están bien incorporados en la estructura cristalina.

Estos niveles emisores ( ${}^2H_{11/2}$  y  ${}^4S_{3/2}$ ) pueden utilizarse como sensores de temperatura debido a la dependencia de la relación de sus emisiones con la temperatura. Ambos están acoplados térmicamente y la relación de intensidad (R) de las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (800 - 830 nm) y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (840 - 860 nm) sigue una distribución de Boltzman (Paz-Buclatín et al., 2019). Según el nivel de esquema simplificado que se muestra en el inset de la Fig. 5.10, donde los niveles  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  y  ${}^4I_{13/2}$  son designados por 3, 2 y 1, respectivamente, la relación de intensidad puede expresarse como:

$$R = \frac{A_3 \beta_3 g_3 h \nu_3}{A_2 \beta_2 g_2 h \nu_2} \exp\left(\frac{E_{32}}{k_B T}\right) = A \exp\left(\frac{E_{32}}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

donde  $A_i$  es la tasa radiativa espontánea del nivel i-ésimo,  $\beta_i$  representa la tasa de desdoblamiento de la transición,  $g_i$  es la degeneración de cada nivel,  $h\nu_i$  es la energía fotónica

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>		
Identificador del documento: 5063576		Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37	
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50	
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31	
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56	

media de cada banda,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $E_{32}$  es el gap de energía media entre los niveles excitados.

En la Fig. 5.11 se muestra la relación de intensidad de las emisiones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  en función de la temperatura para la muestra de  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . Se obtiene un buen ajuste a la ecuación 5.6 con  $A = 34.0$  y  $E_{32} = 829 \text{ cm}^{-1}$  en el rango de temperaturas de 400 a 600 K. Sin embargo, alrededor de 610 K hay un pequeño cambio en la dependencia (ver Fig. 5.11). Como se puede ver en la Fig. 5.11, el cambio en la pendiente alrededor de 610 K obtenido para la relación de intensidad coincide con la anomalía observada para la parte real de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon_r'$ ) en el entorno de esta temperatura (Fig. 5.7).

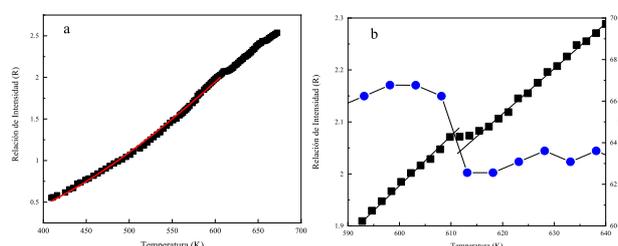


Figura 5.11: (a) Dependencia de la relación de intensidad ( $R$ ) de las bandas de emisión  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (800 - 830 nm) and  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (840 - 860 nm) con la temperatura para la muestra de  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$ . La línea roja corresponde con el ajuste a la Ec. 5.6 con  $A = 34.0$  y  $E_{32} = 829 \text{ cm}^{-1}$ . (b) Dependencia de la relación de intensidad ( $R$ ) de la Fig. 5.11a (■) y dependencia de  $\epsilon_r'$  (●) en el entorno de 610 K.

De forma similar, en la Fig. 5.12 se muestra la relación de intensidad de las emisiones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (800-830 nm) and  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (840-860 nm) en función de la temperatura para la muestra de  $LaEr(MoO_4)_3$ , de 300 a 520 K. La relación muestra un buen ajuste a la Ec. 5.6 con  $A = 2.5$  y  $E_{32} = 862 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso, el pequeño cambio se produce a 350 K, coincidiendo con el cambio observado para  $\epsilon_r'$  en esta muestra (Fig. 5.7) (véase la Fig. 5.12).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

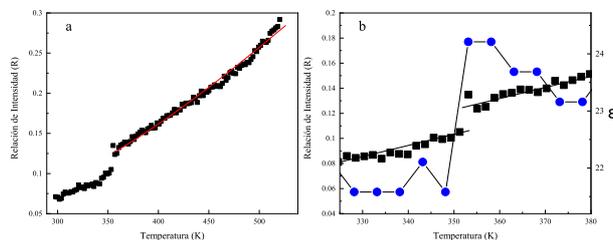


Figura 5.12: (a) Dependencia de la relación de intensidad ( $R$ ) de las bandas de emisión  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (800 - 830 nm) y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (840 - 860 nm) con la temperatura para la muestra de  $LaEr(MoO_4)_3$ . La línea roja corresponde con el ajuste a la Ec. 5.6 con  $A = 2.5$  y  $E_{32} = 862 \text{ cm}^{-1}$ . (b) Dependencia de la relación de intensidad ( $R$ ) de la Fig. 5.12a (■) y dependencia de  $\epsilon_r'$  (●) en el entorno de 350 K.

Según las Fig. 5.11 y 5.12, los cambios en la relación de intensidad en función de la temperatura muestran una dependencia discontinua a 610 K y 350 K para las muestras  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  y  $LaEr(MoO_4)_3$ , respectivamente. Además, a estas temperaturas también se observan cambios en  $\epsilon_r'$  para ambas muestras. Estos resultados confirman una transición de fase para ambas muestras que afecta a la posición de los iones  $Er^{3+}$  en la matriz y produce un cambio en las bandas de emisión. Sin embargo, para la muestra  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  no se detectan cambios discontinuos en la relación de intensidad de las emisiones ni en la parte real de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura, indicando que para esta muestra no se observa una transición de fase en este rango de temperaturas. Esperamos que la transición ocurra a temperaturas más bajas, de acuerdo con una polarización espontánea (máxima y remanente) menor. Además de confirmarse que el carácter ferroeléctrico aumenta con el contenido de  $Er^{3+}$ , contrariamente a lo esperado, se observa una gran sensibilidad al cambio en las propiedades ferroeléctricas dependiendo de la concentración  $x$  en estas soluciones sólidas. Aunque el radio iónico promedio de estas muestras sintetizadas se encuentra entre los del  $Gd^{3+}$  y el  $Nd^{3+}$  con temperaturas de transición de 430 K a 500 K, respectivamente, estas temperaturas cambian desde valores alrededor de 300 K hasta valores mayores de 600 K en las soluciones sólidas estudiadas, aumentando al disminuir el radio iónico estimado según la concentración de La y Er.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

#### 5.4 Conclusiones del capítulo

Se han sintetizado tres compuestos con fórmula  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  siendo  $x = 0.75, 1$  y  $1.25$ . El rango de concentraciones para las que se forman las soluciones sólidas por síntesis cerámica se ha ampliado al tomar como elementos de partida el  $La_2(MoO_4)_3$  y el  $Er_2(MoO_4)_3$ , compuesto hidratado, en lugar de los óxidos de lantánido y de molibdeno. Los patrones de difracción de rayos X se han identificado y refinado con la estructura ferroeléctrica del tipo  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ , utilizando el método de Rietveld y refinando los denominados AMPLIMODOS en lugar de las coordenadas atómicas. Los parámetros de celda  $a$  y  $b$  obtenidos se acortan y el parámetro de celda  $c$  se alarga respecto de parámetros de celda en la familia de compuestos isoestructurales  $RE_2(MoO_4)_3$ . Este alargamiento permite desplazamientos mayores de los oxígenos en la dirección  $z$  que dan lugar a la distorsión con simetría polar, respecto de la fase paraeléctrica, responsable de la polarización espontánea y relacionado con el modo de simetría  $\Gamma_3$ . Se distinguen dos entornos de coordinación dependiendo de la mayor o menor ocupación de Er o La, donde los oxígenos implicados en los enlaces de coordinación más largos y asimétricos juegan un papel importante en la conformación de ambos entornos. Sin embargo, los desplazamientos asociados a los oxígenos implicados en las distancias más cortas, que pertenecen a los tetraedros  $[MoO_4]^{2-}$  más simétricos, son los que determinan el aumento de la distorsión con simetría polar, revelando un comportamiento más ferroeléctrico para el compuesto más rico en Er.

Al comparar los ciclos de histéresis ferroeléctrica de los tres compuestos se aprecia un aumento del ciclo, creciendo la polarización máxima y remanente, al aumentar la concentración de Er o al disminuir el radio iónico promedio del lantánido en la solución sólida. Este resultado está de acuerdo con que el compuesto  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  posee mayor carácter ferroeléctrico, de acuerdo con el análisis de la estructura cristalina y en contraposición a lo que ocurre en la familia  $RE_2(MoO_4)_3$ , donde aumenta el carácter ferroeléctrico al aumentar el radio iónico del lantánido. Además, las polarizaciones  $P_r$  y  $P_{max}$  del compuesto más rico en erbio aumenta casi un orden de magnitud respecto del más rico en lantano.

Respecto a las medidas de espectroscopía de impedancias, se aprecia un cambio de fase para el  $La_{0.75}Er_{1.25}(MoO_4)_3$  alrededor de 610 K y para el  $LaEr(MoO_4)_3$  alrededor de 350 K en las curvas de permitividad eléctrica  $\epsilon_r'(T)$ . No se observa la transición para el compuesto más rico en lantano en el rango de temperaturas estudiadas. Con los resultados del ajuste

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

173 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

al modelo UDR de la conductividad  $\sigma'(\omega, T)$  se confirma la temperatura de Curie en el compuesto más rico en Er y su mayor carácter ferroeléctrico. También se ha aprovechado la emisión del ion  $Er^{3+}$  como sonda óptica, particularmente, la relación de intensidad de las emisiones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  en función de la temperatura para detectar la temperatura de Curie en estos compuestas. Se obtuvieron temperaturas muy similares a las conseguidas con la espectroscopía dieléctrica.

Además del actual interés de las propiedades ópticas (especialmente "up-conversion" y termometría de fluorescencia), más investigadas en el compuesto intermedio (con  $x = 1$ ), queremos destacar el carácter anómalo de esta serie de soluciones sólidas en comparación con la familia de ferroeléctricos impropios  $RE_2(MoO_4)_3$  donde el cambio de concentración de La o Er permite un amplio ajuste de las propiedades ferroeléctricas. Esta serie de compuestos presenta un extenso rango de temperaturas de transición, desde temperaturas cercanas al ambiente hasta 600 K, donde la permitividad eléctrica es prácticamente constante y las polarizaciones máximas varían en un orden de magnitud ( $P_{max} = 0.12$  a  $1.20 \mu C/cm^2$ ). A todo esto, se añade que pertenecen a una sugerente familia de matrices cristalinas multiferroicas y multifuncionales apropiadas para hospedar a toda la serie de lantánidos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

174 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

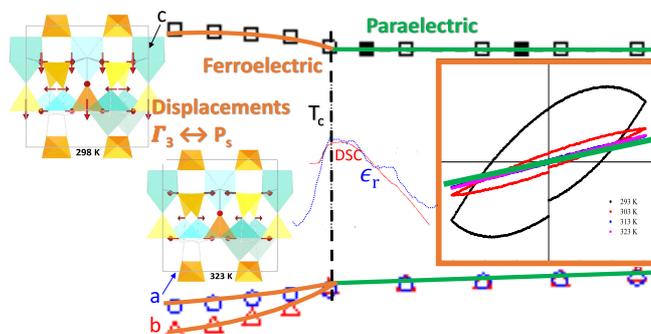
Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Capítulo 6

### Investigaciones de las relaciones entre estructura y ferroelectricidad para mejorar las aplicaciones de la fase $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

175 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

### Resumen

Se han sintetizado muestras policristalinas del compuesto con fórmula  $Y_2(MoO_4)_3$  mediante reacción en estado sólido, partiendo de los correspondientes óxidos de itrio y molibdeno. Se ha separado la fase  $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$  pura, algo que ha sido difícil de conseguir hasta ahora. Las fases ferroeléctrica y paraeléctrica se estudiaron por difracción de rayos X convencional, realizando un refinamiento Rietveld antes y después de la transición de fase (con  $T_c = 380$  K) acompañado de un análisis de los modos de simetría que intervienen. También se estudió la evolución de la estructura cristalina confirmando que se trata de un ferroeléctrico impropio con un parámetro de orden primario que no se corresponde con la polarización espontánea. Para corroborar la pureza de la fase  $\beta'$  se ha realizado un análisis térmico TG y un análisis SEM, quedando demostrado la no presencia de la fase  $\gamma$ . Además, en un análisis DSC se observaron picos endotérmicos y exotérmicos en las etapas de calentamiento y enfriamiento con valores de entalpías de igual similitud, siendo un indicativo de la transición de fase  $\beta' - \beta$  con pocos cambios estructurales. Se visualizaron los ciclos de histéresis ferroeléctricos en función de la T y a diferentes campos eléctricos máximos aplicados, observándose que los valores de la polarización de saturación y remanente se correlacionan con el estudio estructural, donde la distorsión ferroeléctrica también disminuye al disminuir la temperatura. Finalmente se han medido los valores de la permitividad y conductividad eléctrica en función de la frecuencia y la temperatura, siendo muy difícil la detección de la transición de fase. Sin embargo, se observaron anomalías entre 600 y 877 K que pueden estar correlacionadas con la evolución del parámetro de red c a alta temperatura.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

176 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## 6.1 Introducción

En comparación con los boratos, silicatos, sulfatos, o fosfatos más ligeros; los oxomolibdatos (VI) dopados con tierras raras han atraído más atención para aplicaciones de luminiscencia (pantallas emisivas, lámparas fluorescentes y LEDs y sistemas para detectar rayos X o rayos  $\gamma$ , etc.) debido a su capacidad para alojar tierras raras con radios iónicos similares, menor energía de vibración de la red, alta estabilidad térmica y eléctrica y alta absorción UV de los grupos  $MoO_4$ . Estos compuestos, con cationes ópticamente inactivos ( $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ ), son matrices anfitrionas adecuadas para insertar tierras raras activas que permanecen estables sin que influyan las condiciones ambientales. En este contexto, durante la última década, se han preparado y estudiado varios fósforos de molibdatos de itrio. Por ejemplo, se ha demostrado la alta eficiencia de matrices dopadas con  $Eu^{3+}$ :  $Y_2Mo_4O_{15}$  e  $Y_2Mo_3O_{12}$  (Bispo-Jr et al., 2018; Janulevicius et al., 2016; Laufer et al., 2013). Además, la luminiscencia sintonizable mediante el dopaje con otros lantánidos (Sm, Dy) en las matrices  $Y_2(MoO_4)_3$  e  $Y_2MoO_6$ , y las propiedades de “up conversion” en fósforos co-dopados ( $Er^{3+}/Y^{3+}$  y  $Ho^{3+}/Yb^{3+}$ ) (Hou et al., 2017; Lu et al., 2010; Mondal and Rai, 2018; Tian et al., 2011; Zhou and Yan, 2013) aumentan su interés.

Asimismo, los materiales basados en el molibdeno (Mo) son prometedores como materiales de alto rendimiento para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía (pilas de combustible, baterías y supercondensadores), cada vez más demandados. Por ejemplo, entre los materiales para utilizar como electrolitos sólidos, la familia de conductores iónicos rápidos,  $La_{2-x}RE_xMo_{2-y}W_yO_9$  ( $RE \equiv Ln$  e  $Y$ ) es de las más estudiadas (Georges et al., 2005). Además, los volframatos y molibdatos de tierras raras con la fórmula general  $RE_2Mo_3O_{12}$  ( $RE \equiv Ho-Lu$  y también  $Y$ ,  $Sc$ ,  $Al$ ) presentan una conducción de iones trivalentes inusualmente alta (Imanaka et al., 1998). Más recientemente, se han investigado nanoestructuras de este tipo de molibdatos, en particular, nanofibra y nanocapas de  $Y_2(MoO_4)_3$  como candidatos para fabricar ánodos (Chen et al., 2019; Jiang et al., 2019).

Las nuevas y mejoradas funcionalidades a las que apunta la investigación en ambos campos (relacionadas con las propiedades ópticas y eléctricas antes mencionadas) sólo pueden cumplirse si previamente se ha logrado un conocimiento profundo de la relación entre estructura y propiedades de estos materiales cristalinos. Los oxomolibdatos de itrio pertenecen a cuatro fórmulas químicas ( $RE_2MoO_6$ ,  $RE_2Mo_2O_9$ ,  $RE_2Mo_4O_{15}$ ,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

177 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

$RE_2(MoO_4)_3$  cuyas estructuras cristalinas han sido investigadas. Últimamente se han estudiado las correlaciones entre la estructura y propiedades ópticas del  $Y_2MoO_6$  (con grupo espacial  $C2/c$  y  $Z = 4$ ) (Cheng et al., 2017; Hou et al., 2017). Más recientemente, Guzik *et al.* (Guzik et al., 2018) han presentado y discutido las propiedades estructurales y espectroscópicas de la nueva cerámica transparente  $Y_2Mo_2O_9$ , por primera vez, que cristaliza en el sistema cúbico (grupo espacial  $P2_13$ ,  $Z = 2$ ). Los molibdatos con la fórmula  $RE_2Mo_4O_{15}$  cristalizan en cuatro estructuras diferentes; cuando  $RE \equiv Tb-Lu$  e  $Y$ , adoptan una estructura monoclinica (con grupo espacial  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ) y presentan una expansión térmica negativa en el rango de temperaturas de [298, 443 K] (Maczka et al., 2012). El grupo de molibdatos con tierras raras y metales trivalentes más investigado tiene la fórmula  $RE_2(MoO_4)_3$ , que cristaliza en varios polimorfos dependiendo de los radios iónicos y las condiciones de síntesis. Este rico polimorfismo se hace evidente bajo cambios de presión y temperatura (Brixner et al., 1971; Maczka et al., 2012).

En particular, para el  $Y_2(MoO_4)_3$  coexisten dos polimorfos bien conocidos a temperatura ambiente, que no son simétricamente equivalentes (Gates and Lind, 2007). La fase  $\gamma$  con grupo espacial  $Pbcn$  y  $Z = 4$  (estructura tipo  $\gamma-Sr_2(WO_4)_3$ ) está hidratada en condiciones ambientales, lo que complica los estudios a baja temperatura. La principal propiedad de esta fase es su expansión térmica negativa con valores muy negativos del coeficiente de expansión lineal después de eliminar completamente las moléculas de agua (Marinkovic et al., 2009). El segundo polimorfo crece con la estructura tipo  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (grupo espacial  $Pba2$  y  $Z = 4$ ) que pertenece a una conocida familia de ferroeléctricos y ferroelásticos impropios (Brixner, Barkley, and Jeitschko, 1979). En este grupo de los molibdatos de tierras raras ( $RE \equiv Pr-Ho, Y$ ), tanto la polarización como la deformación espontánea desaparecen tras la transición de fase  $\beta'$ - $\beta$ . La fase paraeléctrica y paraelástica se denomina fase  $\beta$  que cristaliza en el grupo espacial  $P4_2m$  con  $Z = 2$ . Probablemente, sus propiedades más explotadas están relacionadas con la falta de centro de simetría, con potenciales aplicaciones en dispositivos no lineales: piezoeléctricos y electro-ópticos (Kojima and Nakamura, 1978; Nakamura and Sawaguchi, 1981), dobladores de frecuencia láser y también desplazadores Raman (Kaminskii et al., 1997). En esta última década se ha conseguido escribir, mediante la irradiación con láser YAG, la superficie de vidrios  $RE_2O_3 - MoO_3 - B_2O_3$  para organizar dominios de molibdatos con la fase  $\beta'$  (Tsukada, Honma, and Komatsu, 2009). Más recientemente se han explotado sus propiedades multiferroicas en películas delgadas de  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (Coy et al., 2017). Además, la polarización de los ferroeléctricos impropios (con un parámetro de orden secundario) está sujeta a la misma electrostática que en sus homólogos propios, pero comple-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

178 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Introducción 147

mentada por funcionalidades adicionales derivadas del parámetro de orden primario que puede dar lugar a nuevas funcionalidades específicas de estos materiales (Kuerten et al., 2020). Por supuesto, estas matrices se han utilizado ampliamente como fósforos, al ser buenos anfitriones de iones de tierras raras, como hemos mencionado anteriormente.

En el caso del oxomolibdato de itrio, tal como ocurre para el molibdato de holmio (González-Silgo et al., 2013), la fase  $\gamma$  tiene preferencia cinética sobre la formación de la fase  $\beta'$ , que es termodinámicamente estable por debajo de 823 K (Gates and Lind, 2007). Por lo tanto, por encima de esta temperatura, la formación del isomorfo  $\gamma$ - $Y_2(MoO_4)_3$  es más estable. Esto indica que la preparación por reacción en estado sólido del isomorfo  $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$  puro es una tarea difícil. Cabe recordar que para el resto de ferroeléctricos  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE \equiv Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$  y  $Dy$ ) la fase  $\beta$  es más estable a alta temperatura, siendo la fase  $\alpha$  la más estable a baja temperatura. Esta fase adopta el grupo espacial  $C2/c$  con  $Z = 4$ , correspondiente al tipo de estructura del compuesto  $\alpha$ - $Eu_2(WO_4)_3$  (Templeton and Zalkin, 1963) que pertenece a la familia de las chelitas moduladas (Arakcheeva and Chapuis, 2008). Además, también se han descrito las transiciones de fase  $\alpha$ - $\gamma$  para los volframatos de tierras raras (incluido el  $Y_2(WO_4)_3$ ) (Sumithra and Umarji, 2004). No se han encontrado volframatos con esta estequiometría, ni otros similares con la fase  $\beta'$  que es única para los molibdatos.

En este trabajo nos interesamos por las condiciones de síntesis, la estabilidad térmica y la caracterización estructural, dieléctrica y ferroeléctrica del compuesto  $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$  puro. Se espera que sus propiedades sean similares a las de otros ferroeléctricos isoestructurales. Sin embargo, los compuestos de itrio son de especial interés en comparación con otros lantánidos no activos (La, Gd y Lu) debido a su menor toxicidad. También tienen la capacidad de albergar un mayor contenido de tierras raras pesadas con un radio iónico similar que otros lantánidos inactivos con un radio iónico más largo. La combinación de sus propiedades no lineales, su polimorfismo y su utilidad como matriz anfitriona lo convierten en un fascinante y prometedor material multifuncional, que no ha sido explotado en su totalidad en comparación con su isomorfo (la fase  $\gamma$ ) y otros ferroeléctricos improprios, especialmente el  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

179 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## 6.2 Parte experimental

### 6.2.1 Síntesis

La fase  $\beta'$  del  $Y_2(MoO_4)_3$  se preparó vía síntesis por reacción en estado sólido a partir del óxido de molibdeno ( $MoO_3$ ) y del óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) (Aldrich, 99,99%), los cuales eran previamente precalcificados, respectivamente, a 923 y 1173 K durante 10 horas. Una vez precalcificados se pesaron en cantidades estequiométricas, se mezclaron y se molieron en un mortero de ágata durante al menos una hora y media. Luego el polvo resultante de esta molienda fue compactado en una prensa hidráulica uniaxial a una presión de 380 MPa. Las pastillas resultantes se almacenaron en una estufa a 423 K, durante 72 horas, para posteriormente aplicarles un primer tratamiento térmico a 806 K durante 96 h y luego se enfriaron hasta 393 K mediante “quenching”. A continuación, las citadas pastillas se volvieron a moler durante al menos una hora y media, para luego compactarlas a una presión de 227 MPa y someterlas a un segundo tratamiento térmico a 928 K durante 48 h con posterior enfriamiento mediante “quenching” a 393 K. Toda la síntesis se realizó en atmósfera de aire. Finalmente, las muestras eran almacenadas en un desecador hasta la posterior caracterización de sus propiedades físicas.

### 6.2.2 Caracterización estructural y microestructural

La técnica de difracción de rayos X para muestras policristalinas se ha utilizado, tanto para el seguimiento de la síntesis mediante reacción en estado sólido, como para la caracterización estructural de las fases una vez obtenidas y su evolución con la temperatura. Este estudio se ha realizado utilizando un difractómetro *Panalytical Empyrean* con una longitud de onda Cu-K $\alpha$ , correspondiente a dos líneas ( $\lambda(Cu-K\alpha_1)=1.54056 \text{ \AA}$  y  $\lambda(Cu-K\alpha_2)=1.54443 \text{ \AA}$ ) que pasan a través de un filtro de Ni, una rendija fija y otra de divergencia de  $1/2^\circ$  y  $1/8^\circ$ , respectivamente (*Servicio Integrado de Rayos X (SIDIX) 2022*). Las medidas de rutina y de alta temperatura (desde 398 a 773 K) se tomaron en un intervalo angular de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y durante 57 segundos en cada paso. Para la caracterización ferroeléctrica se utilizó un monocromador de grafito y se aumentó el rango angular hasta  $2\theta = 120^\circ$ , pero se mantuvo el tiempo en cada paso. Las medidas a diferentes temperaturas se realizaron utilizando una cámara *Anton Paar TTK-450* en atmósfera de aire y desde 248 a 573 K, dejando la muestra 5 minutos a la temperatura seleccionada, antes de proceder a la toma de datos.

La microestructura y el análisis composicional de las pastillas obtenidas se llevaron a

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

180 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Análisis de datos 149

cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (*SEM*) *ZEISS EVO 15* con resolución de 2 nm, el cual tiene acoplado un microanalizador de energías dispersada de rayos X (*EDS*) *Oxford X-MAX* de 50 mm<sup>2</sup>.

### 6.2.3 Estabilidad térmica, caracterización dieléctrica y ciclo de histéresis ferroeléctrico

Para el estudio de la estabilidad térmica y la determinación de las temperaturas de transición de fase se utilizaron un Calorímetro Diferencial de Barrido, *Discovery DSC 025* (TA Instruments) y un Analizador térmico simultáneo (TG/DSC), *Discovery SDT 650* (TA Instruments) (*Servicio de Análisis Térmico 2022*) en atmósfera inerte, con flujo continuo de nitrógeno (50 ml/min) y con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 y 10 K/min durante un ciclo comprendido entre las temperaturas 300 K → 823 K → 300 K para el TG y entre las temperaturas 223 K → 773 K → 223 K para el DSC.

El estudio de la permitividad dieléctrica y conductividad eléctrica se realizó en un rango de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz aplicando un voltaje alterno de amplitud 0.7 V y en un rango de temperatura comprendido entre 313 y 600 K, con ayuda de un analizador de impedancias *HP 4192A LF Impedance Analyzer*. Esta caracterización se realizó sobre pastillas de 13 mm de diámetro y con espesores de 0.5-0.6 mm y cuyas superficies eran recubiertas con tintura de platino (*6082-Platinum paste-Metalor*).

Los ciclos de histéresis ferroeléctrica (curvas Polarización (P)-Campo Eléctrico (E)) se realizaron aplicando una señal triangular con una amplitud máxima de 1600 V y con un periodo de 500 ms, a diferentes temperaturas, utilizando el equipo *Precision LC* fabricado por Radiant Technologies, el cual se acopla por medio de una interfaz de alto voltaje a la fuente de marca *Trek* que suministra hasta 10 kV y una celda de teflón (*HVTF*) (*Precision LC II Ferroelectric Tester 2022*) que permite operar hasta 503 K. Estos ciclos se realizaron sobre pastillas, con los mismos espesores que se emplearon en las medidas dieléctricas y cuyas superficies eran recubiertas con tintura de platino.

## 6.3 Análisis de datos

### 6.3.1 Caracterización estructural

Para estudiar la evolución de la fase ferroeléctrica con la temperatura y la transición de fase hemos realizado un refinamiento Rietveld con el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1993) para los difractogramas tomados a 248, 273, 298, 323, 348 y 373 K de cada

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

181 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

compuesto a partir de los difractogramas tomados a temperatura ambiente y que fueron identificados con la fase ferroeléctrica  $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$  (Gates and Lind, 2007; Laufer et al., 2013). Los perfiles experimentales se modelaron mediante una función de perfil del tipo Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt y el fondo (*background*) se refinó con un polinomio de Chebyshev. Hubo que realizar una corrección debida a la microabsorción dado que la muestra no tenía una superficie completamente plana. En todos los casos se observaron pequeñas impurezas de  $Y_2O_3$  (Maslen, Streltsov, and Ishizawa, 1996) y esta fase se añadió al refinamiento.

Para conseguir un mejor refinamiento de la estructura cristalina con menor dispersión de la longitud de los enlaces, hemos aplicado una nueva forma alternativa de tratar las estructuras ferroeléctricas distorsionadas respecto de las estructuras paraeléctricas analizando los modos de simetría adaptados, utilizando el software AMPLIMODES disponible en el Servidor Cristalográfico de Bilbao (Orobengoa et al., 2009), y el refinamiento Rietveld de las amplitudes de dichos modos de simetría (en lugar de las coordenadas atómicas), utilizando la "suite" de software FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). AMPLIMODES determina la distorsión estructural global que relaciona las fases paraeléctrica o  $\beta$  (prototipo) y ferroeléctrica o  $\beta'$  (distorsionada). La estructura prototipo paraeléctrica (fase  $\beta$ ) la calculamos a partir de la estructura conocida  $\beta$ - $Y_2(MoO_4)_3$  (Laufer et al., 2013). Refinamos dos difractogramas tomados a 373 K con la misma estructura utilizando el modo "multipattern", disponible en el FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993). Tomando esta estructura como prototipo, refinamos las amplitudes de los modos dados por la representación irreducible  $\Gamma_1$  que mantiene la simetría de la fase prototipo de los difractogramas tomados a temperaturas más altas (423, 473, 523 y 573 K).

A continuación, también refinamos la fase ferroeléctrica partiendo de la fase prototipo anterior que fue identificada en los difractogramas tomados a temperaturas más bajas (248, 273, 298, 323 y 348 K). La distorsión ferroeléctrica en estos compuestos se descompone en tres modos de simetría (Perez-Mato, Orobengoa, and Aroyo, 2010): un modo primario corresponde a la representación irreducible  $M_2 + M_4$  asociada al punto M (1/2, 1/2, 0) en el límite de la zona de Brillouin. Un modo polar secundario, en el centro de la zona de Brillouin, tiene la simetría dada por la representación irreducible  $\Gamma_3$ . Por último, otro modo secundario dado por la representación irreducible  $\Gamma_1$  mantiene la simetría de la fase prototipo. Algunas de las amplitudes de estos modos de simetría podrían anularse, lo que ayudaría a reducir el número de parámetros del refinamiento. Este refinamiento presenta muchas ventajas, sobre todo en el caso que nos ocupa, donde

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

182 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

las distorsiones son provocadas por los átomos de oxígenos con amplitudes de dispersión de los rayos X muy pequeñas. Además, de esta forma podemos correlacionar la evolución térmica de la amplitud total de los modos de simetría refinados con el comportamiento dieléctrico y ferroeléctrico.

Los difractogramas tomados a más alta temperatura, desde 298 hasta 773 K, completando medidas de la fase paraeléctrica a alta temperatura (a 398, 498, 598, 623, 748, 673, 723 K) se midieron, como hemos comentado, con menor resolución (radiación no monocromática e intervalo angular más corto). En este caso no se refinaron parámetros estructurales salvo la celda unidad. Para ello se realizó un refinamiento Le Bail (Le Bail, 2005), utilizando el mismo modelo de perfil que en el caso anterior, el “background” se modelizó por interpolación lineal de alrededor de 20 puntos escogidos.

### 6.3.2 Caracterización dieléctrica

Las propiedades dieléctricas, es decir, la parte real de la permitividad compleja  $\varepsilon'$  y la conductividad  $\sigma'$  de las pastillas de molibdato de itrio se estudiaron mediante la medición de la impedancia compleja  $Z^*(\omega)$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas. La permitividad compleja  $\varepsilon^*(\omega)$  se calculó a partir del valor obtenido de  $Z^*(\omega)$  según la siguiente relación:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{t}{i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega) A} \quad (6.1)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío y  $A$ , el área del electrodo y  $t$  el espesor de la muestra. Por otra parte, la permitividad compleja puede expresarse en términos de la parte real de la conductividad  $\sigma'(\omega)$ , siendo  $\varepsilon'(\omega)$  la parte real de la permitividad:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\frac{\sigma'(\omega)}{\omega} \quad (6.2)$$

El análisis de los espectros de conductividad se ha realizado en base a la Respuesta Dieléctrica Universal (UDR), una ley de potencia empírica que puede describir la dependencia de la frecuencia y la temperatura de la respuesta dieléctrica en una amplia gama de materiales desde vidrios a cristales iónicos, semiconductores policristalinos y amorfos (Bagdassarov, Freiheit, and Putnis, 2001; Cardwell and Ginley, 2002; Francis, 2016; Galwey and Brown, 1999; Syamaprasad and Vallabhan, 1980). Así, la parte real del espectro de conductividad  $\sigma'(\omega)$  tiende hacia la conductividad de corriente continua ( $\sigma_{dc}$ ) a medida que la frecuencia disminuye y muestra un régimen dispersivo en el que la conductividad aumenta fuertemente con la frecuencia con una dependencia exponencial a altas frecuencias (Jonscher, 1983). En este trabajo se utiliza la siguiente expresión para

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

183 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

esta dependencia (Guzmán-Afonso et al., 2011b):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \cos\left(\frac{s\pi}{2}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^s \right] \quad (6.3)$$

donde,  $\omega_p$  es la frecuencia en la que se produce un cambio de pendiente en la componente real de la conductividad compleja. El parámetro  $s$  (parámetro de Jonscher) tiene un valor que oscila entre 0 y 1, que depende de las interacciones de muchos cuerpos entre los portadores de carga (Jonscher, 1983). Al ajustar las curvas de la parte real de la conductividad tomadas a diferentes temperaturas, se obtendrá la dependencia térmica de los parámetros de ajuste ( $\sigma_{dc}$ ,  $\omega_p$  y  $s$ ). El estudio de la dependencia térmica de estos parámetros, junto a la permitividad y conductividad eléctricas, permitirá detectar las temperaturas de transición y la dinámica seguida por las cargas y dipolos que contribuyen a su comportamiento anómalo alrededor de la transición de fase. También se realizará un ajuste de la dependencia de la conductividad en continua con la temperatura (“Arrhenius plot”) para determinar las energías de activación de los diferentes mecanismos de transición y anomalías térmicas. Este tipo de comportamiento se puede explicar con ayuda de la relación de Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{2k_B T}\right) \quad (6.4)$$

donde  $\sigma_0$  es un factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La evolución de la estructura y el comportamiento térmico de la permitividad eléctrica se complementará con los resultados del análisis térmico y la evolución térmica de los ciclos de histéresis.

## 6.4 Resultados y discusión

### 6.4.1 Identificación de fases y microscopía SEM

Tras varios intentos de síntesis, se identificó la fase  $\beta'$  en los patrones de difracción medidos para la muestra sintetizada en las condiciones expuestas, también se identificaron unos pequeños picos de  $Y_2O_3$ . Se consiguió una pureza del 99.7% calculada tras el refinamiento Rietveld de ambas fases. En las síntesis anteriores aparecía mezclada con la fase  $\gamma$  hidratada, para temperaturas de sinterización más altas o con la fase  $Y_2Mo_4O_{15}$ , cuando la pastilla se sometía a presiones mayores y las temperaturas de sinterización eran menores. En la Fig. 6.1, a la izquierda, se muestra la imagen SEM de la microestructura

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

184 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

de una pastilla sinterizada de  $Y_2Mo_3O_{12}$  en una escala de  $5 \mu m$  y, a la derecha, el espectro composicional. Esta pastilla se utilizó tanto en la caracterización dieléctrica como en la ferroeléctrica. Se observa que el tamaño de grano aproximado está entre  $1$  y  $3 \mu m$ . En el espectro composicional se observa que los picos corresponden a los elementos Y, Mo y al O, lo cual indica la alta pureza del compuesto sintetizado. A partir de las intensidades de estos picos se determinaron los porcentajes en peso y número de átomos, mostrados en la Tabla 6.1 junto con los valores teóricos.

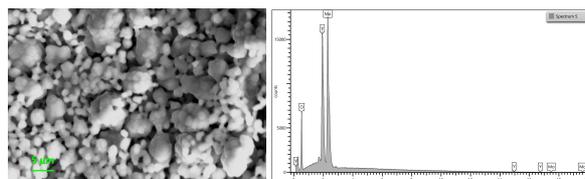


Figura 6.1: A la izquierda, imagen SEM para una pastilla de  $Y_2(MoO_4)_3$  en escala de  $5 \mu m$ . A la derecha, espectro EDX de una pastilla sinterizada de  $Y_2(MoO_4)_3$ .

Tabla 6.1: Resultados del análisis composicional realizado por EDX.

	Valores Experimentales		Valores Teóricos	
	Peso (%)	Nº de átomos (%)	Peso (%)	Nº de átomos (%)
O	30.03	71.39	29.189	70.588
Y	27.35	11.71	27.072	11.765
Mo	42.62	16.90	43.772	17.647

#### 6.4.2 Análisis térmico

Se presentan las curvas TG-DTG (Fig. 6.2a) y DSC (Fig. 6.2b) para el  $Y_2Mo_3O_{12}$  obtenidas durante un ciclo de calentamiento-enfriamiento. Los resultados del análisis TG indican que el compuesto sintetizado no presenta pérdidas de masa en este intervalo de temperatura. En cambio, en el DSC se observa un pico endotérmico a  $378.2 K$  (con un "onset" a  $362.6 K$ ) durante la etapa de calentamiento con una entalpía de  $0.163 J/g$  ( $0.107 kJ.mol^{-1}$ ) y un pico exotérmico a  $368.6 K$  (con un "onset" a  $376.4 K$ ) en el enfriamiento con una entalpía de  $0.156 J/g$  ( $0.102 kJ.mol^{-1}$ ). Dicho ciclo presenta, por tanto, una histéresis térmica de  $9.6 K$  (de  $13.8 K$  en el "onset") entre los dos picos, además de la similitud de las entalpías, lo cual es indicativo de una transición de fase con pocos cambios estructurales (Véase la Fig. 6.3). Estos valores bajos de entalpía han sido observados en otros miembros de la familia de molibdatos  $A_2Mo_3O_{12}$  que son ferroeléctricos improprios (Varga et al., 2007).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

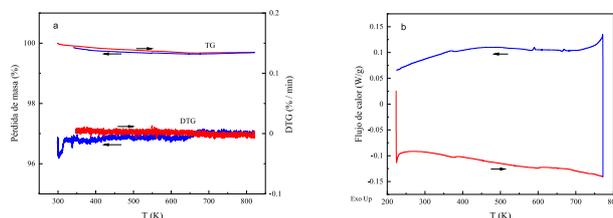


Figura 6.2: Curvas TG-DTG (a) y DSC (b) para un ciclo de calentamiento (rojo) – enfriamiento (azul) tomados a la velocidad de 10 K/min para la muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$ .

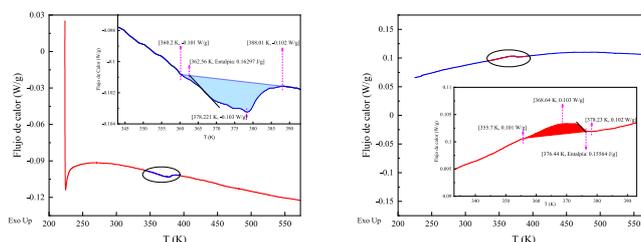


Figura 6.3: Curva DSC durante la etapa de calentamiento (223 K  $\rightarrow$  600 K) a la izquierda y de enfriamiento (600 K  $\rightarrow$  223 K) a la derecha. Además, se realiza un zoom de la transición en el intervalo [343, 393 K], donde se muestra la transición de fase a un onset de 362.56 K (calentando) y de 376.44 K (enfriando).

La temperatura de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica detectada en el  $Y_2(MoO_4)_3$  es similar a la del molibdato de holmio e inferior a los otros molibdatos de tierras raras, tal como se esperaba (radio iónico más pequeño (Borchardt and Bierstedt, 1967)). Aprovechamos este resultado para programar las medidas de termodifracción y así estudiar la evolución térmica de la estructura cristalina antes y después de la transición de la fase.

### 6.4.3 Caracterización estructural

#### Evolución de los picos de difracción, parámetros de celda y “amplimodos”

Los refinamientos Rietveld de las fases  $\beta'$  y  $\beta$  se representan en las Figs. 6.4 y 6.5 respectivamente. En general se detecta un pequeño desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos más pequeños acorde con un aumento del volumen de la celda unidad. Se observan el excelente acuerdo entre los valores observados y los calculados. Los resultados del refinamiento Le Bail realizados con los difractogramas tomados a alta temperatura también fueron excelentes. En la Tabla 6.2 se muestran los valores máximos y mínimos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

obtenidos de los índices de acuerdo que pueden ser comparables a los obtenidos en el refinamiento Rietveld de la fase  $\gamma$  no hidratada (Marinkovic et al., 2005).

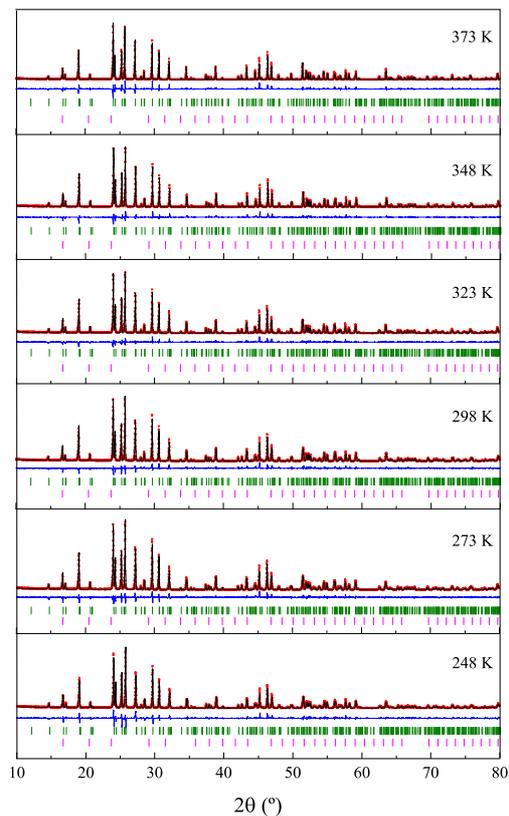


Figura 6.4: Refinamiento Rietveld de la fase ferroeléctrica del  $Y_2(MoO_4)_3$  a diferentes temperaturas: 248, 273, 298, 323, 348 y 373 K. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases:  $Y_2(MoO_4)_3$  (oliva) y  $Y_2O_3$  (magenta).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

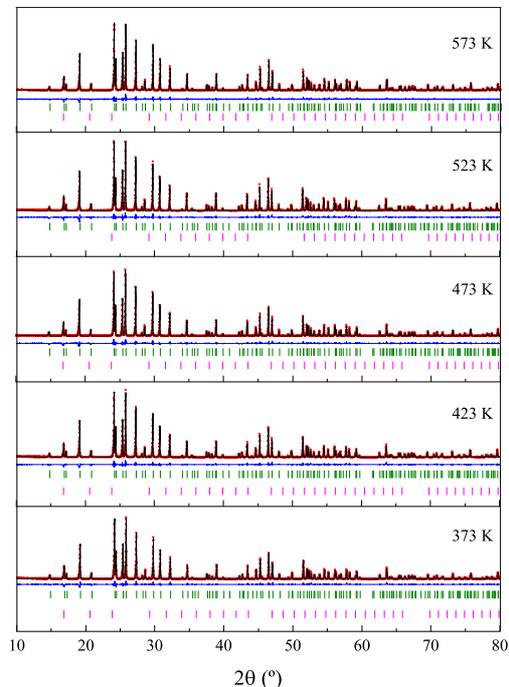


Figura 6.5: Refinamiento Rietveld de la fase paraeléctrica del  $Y_2(MoO_4)_3$  a diferentes temperaturas: 373, 423, 473, 523 y 573 K. Se indican los datos observados experimentales (rojo) y los calculados (negro), la diferencia entre datos observados y calculados (azul). Además, se añaden las posiciones de Bragg para cada una de las fases:  $Y_2(MoO_4)_3$  (oliva) y  $Y_2O_3$  (magenta).

Tabla 6.2: Índices de acuerdo de los refinamientos Rietveld y Le Bail de las dos fases.

Rietveld	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
<b>Fase <math>\beta'</math></b>						
Máx.(T)	18.7 (248 K)	22.2 (248 K)	10.94 (323 K)	4.23 (248 K)	8.29 (248 K)	5.22 (248 K)
Mín.(T)	14.8 (323 K)	17.6 (323 K)	10.79 (373 K)	2.60 (323 K)	7.32 (323 K)	4.15 (298 K)
<b>Fase <math>\beta''</math></b>						
Máx.(T)	12.5 (573 K)	15.6 (573 K)	11.66 (573 K)	1.87 (523 K)	4.88 (523 K)	3.11 (5.23 K)
Mín.(T)	11.6 (373 K)	15.0 (423 K)	11.24 (373 K)	1.76 (423 K)	4.43 (423 K)	2.74 (423 K)
<b>Le Bail</b>						
	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
Máx.(T)	9.06 (598 K)	6.62 (598 K)	4.00 (623 K)	2.72 (623 K)	4.73 (648 K)	2.720 (773 K)
Mín.(T)	8.62 (398 K)	6.31 (673 K)	4.09 (398 K)	2.42 (673 K)	0.57 (398 K)	0.723 (398 K)

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En la Fig. 6.6, representamos los valores de los parámetros de celda calculados con ambos refinamientos. La evolución de los parámetros de red con la temperatura es muy similar a la obtenida para el molibdato de Ho (González-Silgo et al., 2013). Los parámetros  $a$  y  $b$  crecen al aumentar la temperatura y se igualan al alcanzar la temperatura de transición, mientras el parámetro  $c$  decrece hasta alcanzar dicha temperatura, luego crece muy lentamente. Se detecta con claridad que la temperatura de transición está en torno a los 373 K, tal como se esperaba según los resultados del análisis térmico (ver Fig. 6.3).

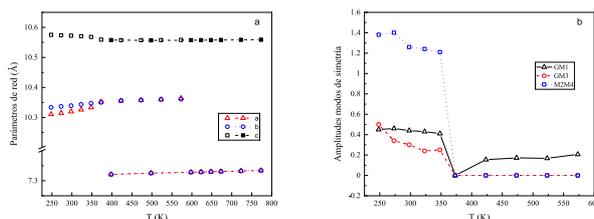


Figura 6.6: (a) Parámetros de red del  $Y_2(MoO_4)_3$  en función de la temperatura. (b) Amplitudes de los desplazamientos globales asociados a los distintos modos de simetría, obtenidos al comparar con la fase prototipo (fase  $\beta$  a 373 K).

En la Fig.6.6b se representan las amplitudes de los desplazamientos respecto de la fase paraeléctrica (a 373 K), tanto de la fase paraeléctrica como de la ferroeléctrica, con la simetría de los modos  $\Gamma_1$  en ambos casos y  $M_2 + M_4$  y  $\Gamma_3$  la fase ferroeléctrica. Tal como se esperaba se distingue el modo primario no polar  $M_2 + M_4$  de mayor amplitud que el modo polar secundario  $\Gamma_3$  con una amplitud similar a la del modo  $\Gamma_1$  de la fase ferroeléctrica. En el caso de la fase paraeléctrica, los desplazamientos atómicos calculados a partir de la estructura a 373 K, en general, aumentan con la temperatura y su magnitud es similar a la obtenida para la fase  $\gamma$  del molibdato de itrio (Guzmán-Afonso et al., 2011c). Los desplazamientos atómicos asociados a la fase ferroeléctrica son mayores y los analizaremos junto con la evolución de los enlaces en el próximo apartado.

#### Mecanismos estructurales de la transición de fase

En relación a las coordenadas atómicas, no se apreciaron cambios importantes respecto de los publicados en (Gates and Lind, 2007; Laufer et al., 2013), teniendo en cuenta que comparamos con datos obtenidos a partir de experimentos de difracción de monocristales (Laufer et al., 2013). Por tanto, creemos que es apropiado discutir nuestros resultados estructurales a distintas temperaturas para explicar los mecanismos de la transición de fase. Las principales diferencias estructurales están relacionadas con los desplazamientos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

de los oxígenos. En la Fig. 6.7 se presenta la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica a temperatura ambiente, se ha etiquetado a los átomos de oxígeno para distinguir su evolución al aumentar la temperatura y facilitar la discusión.

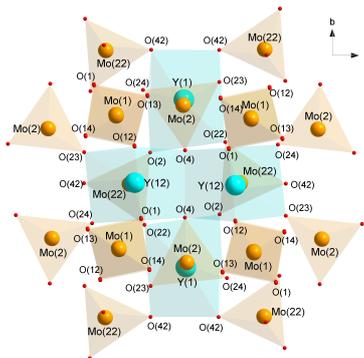


Figura 6.7: Estructura cristalina de la fase  $\beta$ - $Y_2(MoO_4)_3$  donde se distinguen los tres tetraedros simétricamente independientes que corresponden a los entornos de coordinación de los átomos Mo(1), Mo(2) y Mo(22) y los dos entornos de coordinación correspondientes a los átomos Y(1) e Y(12).

En las Fig. 6.8 y 6.9 se presentan las distancias de enlace en los poliedros componentes de las estructuras cristalinas desde 248 a 573 K del compuesto estudiado, tres tetraedros independientes  $MoO_4$  y dos poliedros de coordinación  $YO_7$ . Estas distancias de enlace pueden compararse con los resultados reportados anteriormente a temperatura ambiente (Gates and Lind, 2007; Lafer et al., 2013). En general, los resultados del refinamiento de muestras policristalinas presentan mayor dispersión y desviación estándar que los obtenidas con monocristales. En la fase ferroeléctrica estas distancias, además, están más dispersas y poseen mayores desviaciones estándar que en la fase paraeléctrica, con menos parámetros para refinar por las ligaduras que impone el grupo espacial más simétrico y una celda unidad más pequeña. En promedio, las distancias de enlace  $Mo \cdots O$  se mantienen prácticamente constante al aumentar la temperatura.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

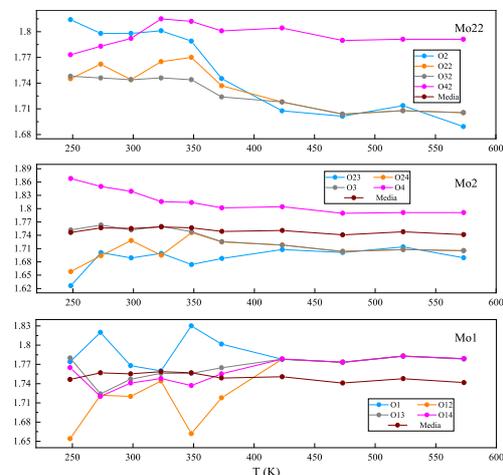


Figura 6.8: Evolución de los enlaces de los entornos tetraédricos del Mo1, Mo2 y Mo22. Además de la evolución del enlace promedio  $Mo \cdots O$ .

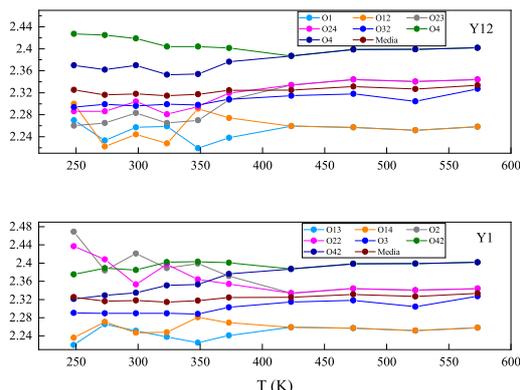


Figura 6.9: Evolución de los enlaces de los entornos tetraédricos del Y(12) (arriba) e Y(1) (abajo), además de la evolución del enlace promedio  $Y \cdots O$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Los enlaces  $Y \cdots O$  promedio tienden a aumentar con la temperatura. En general, los tetraedros son bastante regulares y las posibles dispersiones no responden a un patrón claro que dependa de la temperatura. Los poliedros de coordinación de los átomos de Y mantienen el número de coordinación siete y la geometría de prisma triangular “capsulado”. Podemos destacar el comportamiento más caótico de los oxígenos O(1), O(12), O(2) y O(22) a bajas temperaturas, estos oxígenos están en posiciones especiales en la fase paraeléctrica, así que la mayor libertad de movimiento en la fase ferroeléctrica no permite ver claramente su dependencia térmica (Fig. 6.8 y 6.9).

Al representar la evolución de la estructura cristalina a temperaturas distintas, podemos apreciar cómo se ven afectados estos entornos de coordinación con los desplazamientos calculados de los oxígenos en comparación con la estructura cristalina prototipo. En la Fig. 6.10 se presentan diferentes vistas de dichas estructuras donde los tres tipos de tetraedro molibdato se sitúan sin compartir vértices en tres capas distintas perpendiculares al eje  $c$ . Entre estas capas se colocan los átomos de Y formando poliedros de coordinación al compartir los vértices de los tetraedros. Las flechas negras, rojas y azules indican los desplazamientos de los oxígenos respecto de la estructura prototipo más simétrica (con la estructura de la fase paraeléctrica) con la simetría de los modos  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  y  $M_2 + M_4$ , respectivamente. Nótese que las amplitudes (módulos de los vectores) se han hecho mayores para visualizarlos mejor, cada tipo de modo tiene su propia escala. A simple vista se observa que estos desplazamientos son, en general, mayores a más bajas temperaturas en la fase ferroeléctrica y a altas temperaturas en la fase paraeléctrica. Los desplazamientos con la simetría del modo  $\Gamma_1$  se visualizan en una proyección perpendicular al eje  $c$ . En la fase paraeléctrica (abajo) estos desplazamientos hacen rotar a los tetraedros centrados en Mo(1) (también ocurre en otros compuestos ferroelásticos-paraelásticos (David, Glazer, and Hewat, 1979)), mientras que en la fase ferroeléctrica tienden a comprimirlo. Los pequeños desplazamientos corresponden a los oxígenos O(2), O(22), O(23) y O(24) de los tetraedros centrados en Mo(2) y Mo(22) que cambian de orientación con la temperatura, pero se mantienen con una longitud más o menos constante. Los desplazamientos correspondientes al modo  $M_2 + M_4$ , vistos a través del eje  $b$ , son muy similares y no cambian prácticamente la orientación con la temperatura. Se trata de un modo primario con un comportamiento térmico característico y bien definido, que juega el papel principal en la transición de fase. Los desplazamientos correspondientes al modo polar  $\Gamma_3$ , vistos a través del eje  $b$ , tienen un comportamiento más caótico, tal como ocurre en otros ferroeléctricos estudiados con este formalismo (Cos et al., 2022; Guzmán-Afonso et al., 2011a). Los desplazamientos de los oxígenos O(4) y O(42) son los que tienen mayor componente en el eje

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

192 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Resultados y discusión 161

Z y los que más varían con la temperatura, tanto en su longitud como en su orientación. Al disminuir la temperatura dichos enlaces se dispersan más que los restantes enlaces. Además, estos oxígenos forman los enlaces más largos en los tetraedros centrados en los átomos de molibdeno Mo(2) y Mo(22) y de ambos poliedros centrados en Y(1) y Y(12), formando parte de la arista común entre los poliedros de itrio. Además, estos oxígenos componen los puentes  $Mo(22) \cdots O(4) \cdots Y(1)$  y  $Mo(2) \cdots O(42) \cdots Y(12)$ , de forma que cuando se contrae el enlace  $Mo \cdots O$  se expande el correspondiente enlace  $Y \cdots O$ . La disposición de estos desplazamientos es muy similar al que se ha calculado para la serie de compuestos  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (Cos et al., 2022) y muchos autores coinciden en el importante papel de estos oxígenos en la formación de la fase ferroeléctrica (Jeitschko, 1972).

Si tratamos de correlacionar estos resultados con los posteriores obtenidos al medir las propiedades, tenemos que destacar que no es sencillo calcular la polarización espontánea a partir de cargas puntuales porque es complicado obtener las posiciones de los oxígenos y sus cargas efectivas en dichas posiciones. Sin embargo, con la suma de desplazamientos  $\Delta(\Gamma_3)$  con la simetría  $\Gamma_3$  y la carga del electrón se pueden calcular polarizaciones  $P(\Gamma_3)$  del orden de magnitud de las esperadas:

$$P(\Gamma_3) = e \cdot \Delta(\Gamma_3) / V_{cell} \quad (6.5)$$

Se obtuvieron valores entre 0.71 (a 248 K) y 0.35 (a 348 K)  $\mu C/cm^2$  similares a los de otros ferroeléctricos impropios, obsérvese que el valor de la carga (ecuación 6.5) es decisivo en este cálculo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

193 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

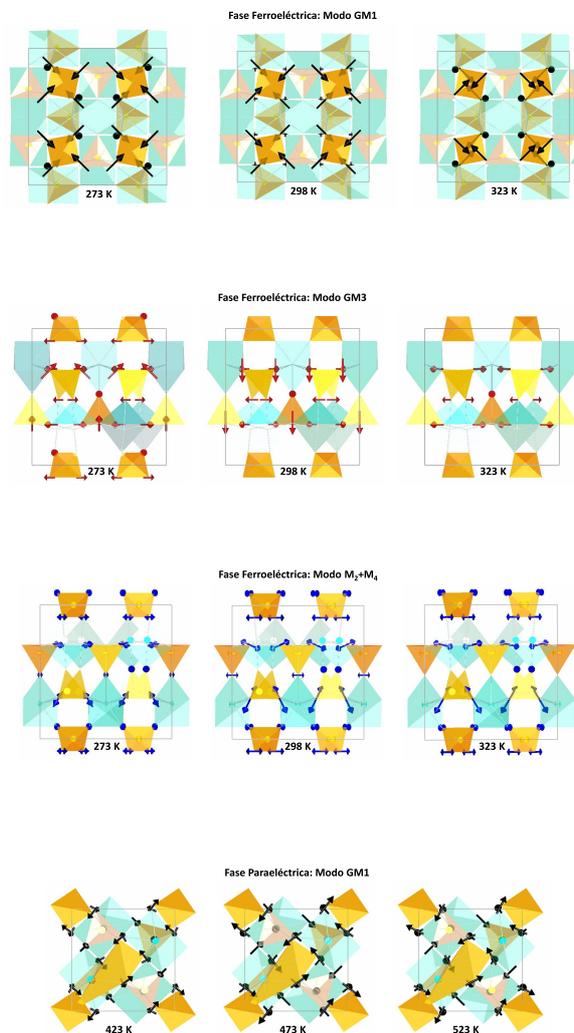


Figura 6.10: Visualización de los amplimodos para de la fase  $\beta'$  del  $Y_2(MoO_4)_3$  con las simetrías  $\Gamma_1$  (vista perpendicular al eje  $c$ ),  $\Gamma_3$  y  $M_2 + M_4$  (vista perpendicular al eje  $b$ ) y de la fase  $\beta$  con la simetría  $\Gamma_1$  (vista perpendicular al eje  $c$ ). Las flechas se refieren a los desplazamientos de los oxígenos con las diferentes simetrías respecto a la fase prototipo  $\beta$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

194 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

#### 6.4.4 Caracterización ferroeléctrica, dieléctrica y correlación con la estructura cristalina

##### Propiedades ferroeléctricas

La caracterización realizada mediante calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X parece indicar que el molibdato de itrio, sintetizado mediante reacción en estado sólido, presenta las características de un material ferroeléctrico con una temperatura de Curie en el entorno de 370 - 380 K. Con la idea de confirmar este comportamiento ferroeléctrico se han llevado a cabo, por un lado, los ciclos de histéresis a temperatura ambiente (293 K) para diferentes campos eléctricos y una frecuencia de 2 Hz (Fig. 6.11) y por otro, los ciclos de histéresis en función de la temperatura, bajo un campo eléctrico aplicado de 32.7 kV/cm, a una frecuencia de 2 Hz (Fig. 6.11). Tal como se observa en la Fig. 6.11, con el incremento del campo eléctrico, el área encerrada por cada ciclo de histéresis va aumentando y por ende los parámetros que lo caracterizan como son la polarización remanente,  $P_r$ , máxima,  $P_{max}$ , y el campo coercitivo,  $E_c$  (ver Tabla 6.3). También se aprecia que, probablemente, los ciclos de histéresis no llegan a alcanzar la saturación debido a la relativa baja densidad de la pastilla. Esto ocurre aún, aplicando campos eléctricos altos, dado que, por un lado, la porosidad dificulta el movimiento de dipolos dentro del material (ver Fig. 6.11) y por otro, contribuye a que haya más pérdidas eléctricas.

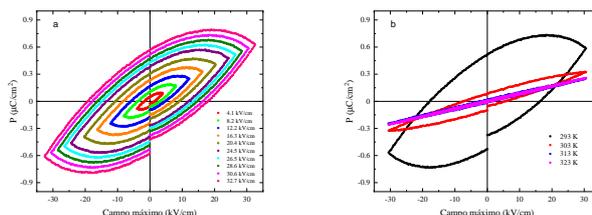


Figura 6.11: (a) Ciclos de histéresis a temperatura ambiente (293 K) y a 2 Hz, bajo la aplicación de diferentes campos eléctricos para una pastilla sinterizada de  $Y_2(MoO_4)_3$ . (b) Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas bajo un campo eléctrico de 32.7 kV/cm y 2 Hz para la misma pastilla.

Tabla 6.3: Valores de  $P_r$ ,  $P_{max}$  y  $E_c$  para diferentes campos para el  $Y_2(MoO_4)_3$  a 293 K.

E (kV/cm)	4.1	8.2	12.2	16.3	20.4	24.5	26.5	28.6	30.6	32.7
$P_r(\mu C/cm^2)$	0.048	0.105	0.231	0.305	0.341	0.378	0.428	0.471	0.518	0.561
$P_{max}(\mu C/cm^2)$	0.082	0.168	0.327	0.402	0.451	0.476	0.516	0.554	0.584	0.627
$E_c(kV/cm)$	1.466	2.989	4.752	7.078	9.024	11.991	13.353	14.750	17.373	17.937

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En la Fig.6.11b, se observa que en la región donde el material tiene un comportamiento ferroeléctrico, 1) según medidas de DSC a temperaturas inferiores a 378 K (Fig. 6.3) y, 2) según la termodifracción a temperaturas inferiores a 373 K, describiendo un ciclo de histéresis cuyo área, polarización remanente y campo coercitivo decrece con el aumento de temperatura. La variación de la polarización remanente, campo coercitivo y área del ciclo de histéresis con la temperatura, a diferentes campos eléctricos aplicados, es mostrada en la Fig.6.12. En la Fig. 6.12a se aprecia que para 293 K el material no alcanza la saturación en el intervalo de campos eléctricos aplicados, tal como se comentó anteriormente.

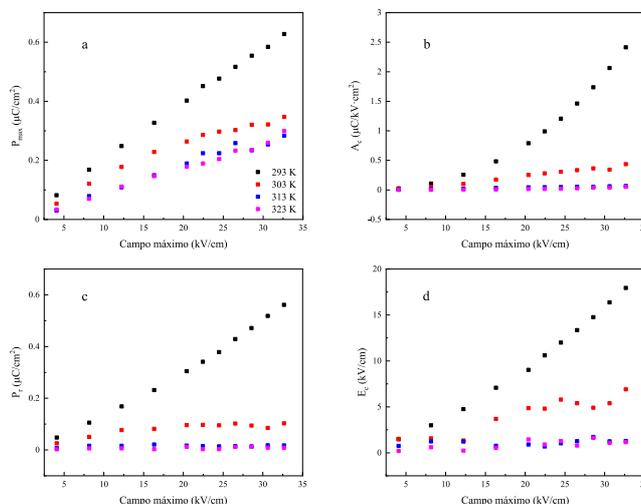


Figura 6.12: Dependencia de (a) la polarización máxima ( $P_{max}$ ), (b) el área ( $A_c$ ), (c) la polarización remanente ( $P_r$ ) y (d) el campo eléctrico coercitivo ( $E_c$ ) con el campo eléctrico aplicado a distintas temperaturas y una frecuencia de 2 Hz.

Los valores de polarización de saturación y remanente coinciden cualitativamente con los resultados estructurales, donde la distorsión ferroeléctrica también disminuye, en general, al disminuir la temperatura. Al comparar estos resultados con los obtenidos para el compuesto  $La_{1.25}Er_{0.75}(MoO_4)_3$  (Cos et al., 2022) se encuentra unos valores de polarización remanente, máxima (aplicando campos eléctricos similares) y amplitud del modo de simetría  $\Gamma_3$  similares al  $Y_2(MoO_4)_3$ . También se observa una disminución de la ampli-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

tud de este modo al aumentar la temperatura. En el apartado anterior hemos estimado la polarización espontánea a partir de los desplazamientos compatibles con este modo de simetría y puede observarse que se trata de valores del mismo orden de magnitud que las polarizaciones obtenidas a partir del ciclo de histéresis. También es importante puntualizar la importancia de tener valores de  $P_{\max}$  en el rango de los ferroeléctricos impropios, añadiendo que también se obtienen campos coercitivos grandes, es decir, la polarización inducida se mantiene incluso sometiendo al material a campos eléctricos intensos.

### Caracterización dieléctrica

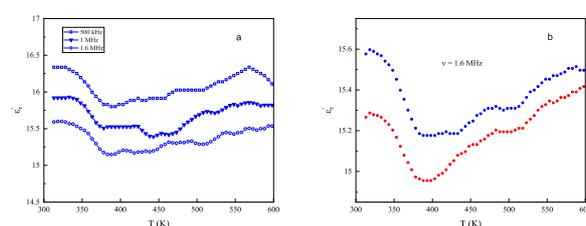


Figura 6.13: (a) Parte real de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a 500 kHz ( $\square$ ), 1 MHz ( $\blacktriangledown$ ) y 1.6 MHz ( $\circ$ ), durante la etapa de enfriamiento, para una pastilla sinterizada de  $Y_2Mo_3O_{12}$ . (b) Parte real de la permitividad dieléctrica compleja en función de la temperatura a 1.6 MHz, durante un ciclo de calentamiento (rojo) – enfriamiento (azul) para una muestra de  $Y_2(MoO_4)_3$ .

En la Fig. 6.13, se muestra la dependencia de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja relativa ( $\epsilon_r'$ ) con la temperatura a tres frecuencias (500 kHz, 1 MHz y 1.6 MHz), durante la etapa de enfriamiento (Fig. 6.13a) y de calentamiento (Fig. 6.13b) para una pastilla de molibdato de itrio. Se observa que  $\epsilon_r'$  presenta su valor mínimo en el entorno de 383 K para las tres frecuencias, para luego volver a aumentar con el incremento de temperatura. La temperatura a la que se observa la anomalía dieléctrica (383 K) es muy próxima a la temperatura de transición detectada mediante las medidas de DSC (378.2 K). Los valores de  $\epsilon_r'$  oscilan entre 15 y 16; así para una frecuencia de 500 MHz, varían desde 16.1 (313 K) a 15.7 (383 K) para luego tomar un valor de 15.9 a 600 K. Esta débil anomalía de  $\epsilon_r'$  en el entorno de la temperatura de transición (383 K), compatible con la pequeña entalpía de transición observada y los pequeños cambios estructurales, es característica de ferroeléctricos impropios; en compuestos isoestructurales con temperaturas de transición más altas y transiciones más energéticas estas anomalías son algo más acusadas (Cos et al., 2022).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

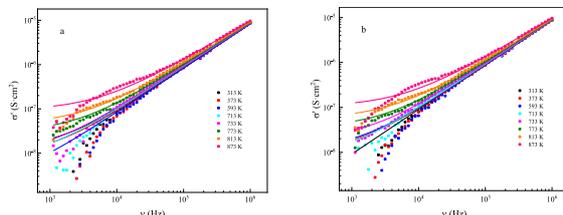


Figura 6.14: Parte real de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia a varias temperaturas durante la etapa de calentamiento (a) y enfriamiento (b) para una pastilla sinterizada de  $Y_2Mo_3O_{12}$ . Las líneas sólidas corresponden con los ajustes a la ecuación 6.3.

Las medidas dieléctricas nos informaron también sobre nuevas anomalías a más altas temperaturas, antes de la transición a fase  $\gamma$  que se esperaba alrededor de 660 K (González-Silgo et al., 2013) y que no se reflejan claramente en el análisis térmico. En particular, la dispersión de la parte real de la permitividad eléctrica conduce a cambios en la conductividad eléctrica que fueron analizados.

En la Fig. 6.14 se presentan los resultados de la parte real de la conductividad eléctrica ( $\sigma'(\omega)$ ) en función de la frecuencia y de la temperatura para ambas etapas. Se observa que la conductividad aumenta con la temperatura para una frecuencia fija y además la dependencia de la conductividad con la frecuencia es mayor a medida que aumenta con la temperatura; por ello se ha utilizado el modelo de la respuesta Dieléctrica Universal y el correspondiente ajuste (Ec. 6.3). A partir de estos ajustes se han obtenido la evolución de la conductividad eléctrica ( $\sigma_{dc}$ ) en la que presentan unos valores comprendidos entre  $10^{-9}$  y  $10^{-5}$  S/cm en las etapas de calentamiento y enfriamiento, además de la evolución del parámetro  $s$  con la temperatura (Fig. 6.15a) durante ambas etapas. La evolución del parámetro  $s$  pone de manifiesto que el comportamiento del material es similar en ambas etapas en las que se produce una pequeña distorsión alrededor de 433 K durante la etapa de calentamiento y entre 513 y 573 K durante la etapa de enfriamiento. Luego, para ambas etapas, se produce un descenso progresivo hasta alrededor de 875 K.

Por otro lado, la dependencia de la conductividad, representada como  $\ln(\sigma_{dc})$  frente a  $1000/T$  (Fig. 6.15b) permite diferenciar entre tres regiones con respectivas energías de activación se calcularon a partir de las diferentes pendientes obtenidas del ajuste de la ecuación 6.4, son  $1.323 \pm 0.232$  eV y  $3.795 \pm 1.950$  eV para temperaturas por encima de 673 K y  $0.683 \pm 0.517$  eV para una temperatura por encima de 634 K. Destaca la región intermedia con un alto valor de la energía de activación

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.	
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

en comparación con el obtenido en las otras dos regiones.

Estos cambios en la conductividad han sido también detectados en molibdatos de la familia de las chelitas con fase  $\alpha$  ( $Sm_2(MoO_4)_3$  y  $Eu_2(MoO_4)_3$ ) (Guzmán-Afonso et al., 2011b; Guzmán-Afonso et al., 2012) y fueron asociados a cambios en los mecanismos de conductividad electrónica-polarónica-iónica que estaban correlacionados con pequeños cambios en la estructura cristalina que se traducían en un comportamiento anómalo en el parámetro  $a$ . En el caso del molibdato de itrio, presentamos en la Fig. 6.16 la evolución de logaritmo natural de los parámetros de red y del volumen frente a  $1000/T$  para resaltar mejor la correlación con tres posibles regiones que se diferencian principalmente por el comportamiento anómalo del parámetro  $c$ . Sería necesario realizar medidas a más temperaturas tanto dieléctricas como de difracción para poder llegar a resultados que expliquen estos efectos térmicos.

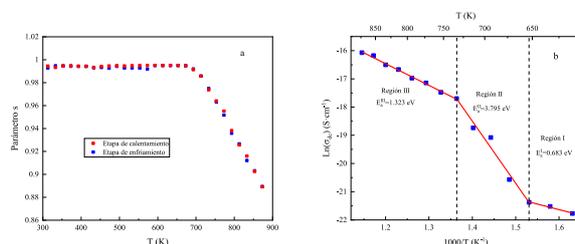


Figura 6.15: (a) Parámetro  $s$  para las etapas de calentamiento (rojo) y enfriamiento (azul). (b) Arrhenius-plot de  $\sigma_{dc}$  indicando las tres regiones con diferentes mecanismos de conducción para la etapa de enfriamiento.

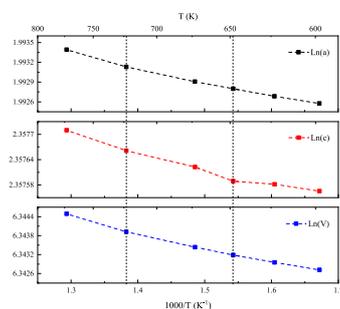


Figura 6.16: Evolución de los parámetros de celda  $\ln[c(1000/T)]$ ,  $\ln[a(1000/T)]$  y del volumen  $\ln[V(1000/T)]$ , donde se distinguen las tres regiones con diferentes mecanismos de conductividad a alta temperatura.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

## 6.5 Conclusiones del capítulo

Se ha sintetizado la fase  $\beta'$ - $Y_2(MoO_4)_3$  en forma de policristales con un alto grado de pureza y se han explicado las condiciones experimentales con detalle para que pueda ser reproducida. Los patrones de difracción de rayos X se han identificado y refinado con la estructura ferroeléctrica-ferroelástica del tipo  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ , utilizando el método de Rietveld y refinando los denominados “amplimodos” o desplazamientos compatibles con tres modos de simetría ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  y  $M_2+M_4$ ) al comparar con una estructura prototipo con la fase paraeléctrica-paraelástica denominada fase  $\beta$ , en lugar de las coordenadas atómicas. No tenemos constancia de que se haya conseguido esta fase ferroeléctrica por síntesis de estado sólido.

Se ha determinado la temperatura de Curie a partir de las medidas de análisis térmico y por espectroscopía dieléctrica en ciclos de calentamiento y enfriamiento, la cual se encuentra entre 370 y 380 K. También se ha comprobado que la estructura cristalina a 348 K todavía es ferroeléctrica y a 398 K ya pertenece a la fase paraeléctrica. Al comparar los ciclos de histéresis ferroeléctricos a varias temperaturas, por encima de la temperatura ambiente, se aprecia una clara disminución del área del ciclo, la polarización máxima y la polarización remanente, de forma que se confirma el carácter ferroeléctrico de este compuesto.

De la evolución de la estructura cristalina con la temperatura se confirma que se trata de un ferroeléctrico impropio siendo el parámetro de orden primario con simetría  $M_2+M_4$  el que presenta mayor amplitud de desplazamiento respecto de la fase paraeléctrica. Las amplitudes de los tres modos implicados disminuyen con la temperatura, desapareciendo a 373 K, en la que se determinó la estructura paraeléctrica prototipo. De la evolución del modo polar  $\Gamma_3$  y de las distancias de enlace se puede explicar qué oxígenos juegan el papel más importante en la transición de fase. El carácter de ferroeléctrico impropio también se confirma por: 1) la pequeña entalpía de transición obtenida del análisis DSC, 2) el hecho de que no se aprecie claramente la transición en las medidas dieléctricas y 3) los ciclos de histéresis con pequeños valores de polarización, muy acordes con los pequeños valores de las amplitudes del modo secundario y polar  $\Gamma_3$ .

También se ha estudiado la evolución de la fase paraeléctrica al detectarse anomalías en la permitividad eléctrica a alta temperatura. Se encuentra una región entre 650 y 873 K en la que la conductividad en continua experimenta una alta energía de activación

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

200 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Conclusiones del capítulo

169

en relación con las otras dos regiones consecutivas en las que el comportamiento de la conductividad es similar. Estas anomalías deben tener un carácter estructural porque se encuentra cierta correlación con la evolución del parámetro  $\epsilon$  en ese intervalo de temperaturas.

Definitivamente se trata de una matriz cristalina multiferroica y multifuncional muy apropiada para hospedar a la serie de lantánidos de menor radio iónico y a metales de transición trivalente que no ha sido convenientemente explotada. Además, posee la ventaja de que no se trata de una fase hidratada tal y como ocurre con la fase  $\gamma$ , mucho más estudiada.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

201 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

202 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## PARTE III

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

203 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

204 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Conclusiones Generales, Nuevas Expectativas y Consideraciones Finales

Finalmente, a pesar de que cada capítulo (2-6) tiene sus propias conclusiones, hemos querido presentar las conclusiones generales más relevantes y que son comunes. A partir de éstas se perfilan expectativas de trabajo futuro en esta línea de investigación. Por último, haremos algunas consideraciones sobre las publicaciones que ha generado este trabajo.

Hemos constatado el interés de la familia de compuestos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  ( $RE \equiv La-Lu$  y  $M \equiv W, Mo$ ) por la variedad de polimorfos que presenta, las transiciones de fase no esperadas (capítulos 2, 3 y 4), nuevas fases moduladas (capítulos 2 y 3) y también por la formación de los molibdatos intermedios, con propiedades aún por determinar, y que se formaron durante la síntesis de reacción en estado sólido (capítulo 2). También estos molibdatos aparecían en la descomposición de la fase  $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  bajo presión, conseguimos identificarlos (capítulo 4) al comprender lo que sucedía en la síntesis de estado sólido.

La utilización de radiación sincrotrón ha sido fundamental en el estudio de los compuestos sometidos a alta presión (capítulos 3 y 4) y para la monitorización de la síntesis de estado sólido y los ciclos térmicos donde importa la velocidad de calentamiento y de enfriamiento (capítulo 2). Por otro lado, la espectroscopía dieléctrica resulta una técnica esencial en el estudio de las transiciones de fase estructural, en particular las ferroeléctricas-paraeléctricas (capítulos 5 y 6). Cuando no ha sido posible la detección de dichas transiciones se ha recurrido a otras técnicas de análisis (DSC y espectroscopía óptica). La visualización de los ciclos de histéresis constata que hemos conseguido sintetizar las fases ferroeléctricas esperadas, aunque los ciclos no se hayan saturado. A pesar de ello, fue posible correlacionar los valores de sus parámetros (polarización máxima, remanente y campo coercitivo) con las distorsiones estructurales dependientes de los radios iónicos de los lantánidos y la temperatura de Curie corroborada por varias técnicas (capítulos 5 y 6).

173

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

205 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

205 / 264

Los cálculos de primeros principios (realizados en el capítulo 3 y requeridos en los capítulos 4 y 5) han ayudado a comprender la evolución durante la compresión (hidrostática y química) de la estructura cristalina y, por tanto, han permitido discutir los posibles mecanismos que conducen a las anomalías estructurales: 1) la compresión o expansión negativa relacionada con la transformación a superredes moduladas en el caso de las chelitas bajo presión (capítulo 3) y 2) la evolución de la estructura  $\beta'$  bajo presión química (capítulo 4). Por otro lado, el método de refinamiento del perfil completo o Le Bail, ha resultado ser una excelente opción para comprobar que las fases identificadas son correctas y para poder realizar un seguimiento de su evolución con el cambio de presión o temperatura, comprobando el grado de reversibilidad y estabilidad para terminar de configurar el diagrama de fases de los molibdatos de Nd, Sm, Eu y Gd con la temperatura, de los volframatos de La al Ho con la presión y de los molibdatos de Eu, Tb y Ho con la presión (capítulos 2, 3 y 4, respectivamente). Sin embargo, en el caso de tener difractogramas de mayor resolución, el método de Rietveld basado en el refinamiento de las amplitudes de los modos de simetría en los que se descomponen las distorsiones ferroeléctricas, respecto de las paraeléctricas, contribuyó a una mejor correlación entre las propiedades ferroicas y la estructura cristalina de la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  y del molibdato de Y (capítulos 5 y 6, respectivamente).

El papel y la importancia de las vacantes estequiométricas y su tamaño asociado al radio iónico en las fases chelitas moduladas (en particular en la familia  $\alpha-RE_2(WO_4)_3$  con RE  $\equiv$  La - Ho) y en las fases  $\beta$  y  $\beta'$  (en particular en los compuestos  $\beta-RE_2(MoO_4)_3$  con RE  $\equiv$  Eu, Tb u Ho), en el caso de las muestras sometidas a presión, ayudan a explicar la transición de fase a superredes y a la amorización producida por el aumento de defectos debidos al colapso de dichas vacantes al aumentar la presión (capítulos 3 y 4, respectivamente). En el caso de los compuestos con fase  $\beta'$ , también se favorece la descomposición en los denominados molibdatos intermedios (capítulo 4). Los compuestos con tierras raras de radio iónico mayor, que implica huecos asociados a las vacantes también mayores, se amorizan antes en ambos tipos estructurales (capítulos 3 y 4). También son relevantes al explicar las transiciones reconstructivas  $\alpha \leftrightarrow \beta$  y  $LaMo \leftrightarrow \beta$  en las que los cationes trivalentes pueden migrar a las nuevas posiciones proporcionadas por las vacantes (capítulo 2).

Otro de los motivos estructurales que manifiestan un comportamiento similar en todas las fases son los aniones tetraédricos  $MO_4^{2-}$ . A partir de las simulaciones teóricas y de la determinación de la estructura cristalina al variar la presión y la temperatura,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

206 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

respectivamente, se ha comprobado que son entes bastantes rígidos que se reorientan en condiciones no ambientales (en algunas ocasiones se alargan ligeramente). El seguimiento de este movimiento puede explicar la expansión anómala por aumento de presión (capítulo 3) (no se hizo un estudio estructural) del parámetro  $a$  en las chelitas moduladas. También se explica la compresión anómala en las estructuras  $\beta'$  del parámetro  $c$  y la mayor dispersión de los parámetros  $a$  y  $b$  al aumentar la temperatura (capítulos 2 y 6).

Hoy en día es difícil encontrar estudios sistemáticos de familias completas de compuestos, desde la síntesis y comparando resultados de difracción en condiciones ambientales y no ambientales. Normalmente los trabajos de este tipo suelen reservarse para publicaciones que son revisiones de artículos científicos de diferentes autores y trabajados en diferentes condiciones, más difíciles de comparar. Sin duda, trabajando de esta forma se consiguen resultados más concluyentes que con muestras de un único compuesto en experimentos individuales. Por otra parte, el estudio de estas familias de molibdatos y volframatos, añadiendo los molibdatos intermedios que surgen en la síntesis, juegan un papel importante en la búsqueda de nuevos materiales o metamateriales con propiedades estructurales como la NTE o la NLC, que pueden ser controladas por presión química. También, el control de sus características estructurales (incluyendo los defectos) podría permitir obtener sólidos análogos con mejores propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas y termodinámicas.

A todo esto, se añade que los compuestos con fórmula  $RE_2(MO_4)_3$  constituyen una familia de matrices cristalinas multifuncionales apropiadas para hospedar a toda la serie de lantánidos a partir de soluciones sólidas o mediante dopaje. En particular los compuestos con la estructura  $\beta$  y  $\beta'$  que además son multiferroicos. Los resultados inesperados mostrados para la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  (capítulo 5) añaden más interés para que se continúen estudiando nuevas soluciones sólidas incluyendo tanto molibdatos como volframatos para explicar este importante aumento del carácter ferroeléctrico impropio para el que se obtienen temperaturas de transición y valores de polarización similares a las de los ferroeléctricos propios. En el caso de los volframatos también se pueden realizar soluciones sólidas entre compuestos con fase  $\alpha$  y fase  $\gamma$ . No tenemos constancia de que se forme la fase  $\beta'$ . Respecto al molibdato de itrio, la dificultad de separar la fase  $\beta'$  de la fase  $\gamma$  no había permitido explotar esta matriz para hospedar a la serie de lantánidos de menor radio iónico. Además, si partimos de matrices no activas (molibdatos de lantano y de itrio) en solución sólida se pueden conseguir, mediante dopaje, combinar toda la serie de tierras raras en matrices multiferroicas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

207 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

En definitiva, para el continuo enriquecimiento de materiales con propiedades nuevas o mejoradas de interés tecnológico, se necesita una síntesis dirigida y racional que requiere el análisis de los productos intermedios producidos en la síntesis de estado sólido y en las transiciones de fase sólido-sólido, a veces muy difíciles de identificar y aislar. Finalmente, con este trabajo se ha puesto en evidencia la importancia de la correlación de la estructura cristalina para el control de las propiedades físicas y químicas en materiales multiferroicos y multifuncionales.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

208 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

**Artículos publicados y enviados:**

Nanci Prado Sabalisk, Gerardo Gil-de-Cos, Cristina González-Silgo, Candelaria Guzmán-Afonso, Víctor Lavín, Javier López-Solano, Isabel Teresa Martín-Mateos, Lourdes Mestres, Andrés Mujica, David Santamaría-Pérez, Manuel Eulalio Torres, and Xavier Vendrell (2021). *Role of rare earth sites and vacancies in the anomalous compression of modulated scheelite tungstates  $RE_2(WO_4)_3$* . Physical Review Materials, 5(12), 123601.

Este artículo corresponde al capítulo 3. Fue publicado con anterioridad a la redacción de dicho capítulo. En su redacción se han omitido algunos detalles sobre los cálculos teóricos y simulaciones de superredes, mejor explicadas en el artículo gracias a la colaboración del conjunto de autores. Allí se describe el papel de cada uno de ellos.

G. Gil-de-Cos, M.E. Torres, C. González-Silgo, K. Soler-Carracedo, I.R. Martín, F. Rivera-López, S. Rodríguez-Rodríguez. *Unexpected wide tuning of ferroelectric properties by varying the Er concentration in  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  ( $x = 0.75, 1, 1.25$ ) solid solutions*. Journal of Solid State Chemistry, Volume 315, 2022, 123462.

Este artículo corresponde al capítulo 5. Su redacción es anterior a la publicación. Se observan diferencias que tienen que ver con las mejoras hechas gracias a las sugerencias de los revisores. Queremos resaltar la discusión que hemos tenido con algunos revisores que critican que los ciclos de histéresis que no alcanzan la saturación con esa característica "forma de plátano" muestran simplemente pérdidas en el régimen lineal sin evidencia de conmutación. Dicho comportamiento está bien descrito en una publicación seminal (Scott, 2007) y en libros de texto básicos sobre ferroelectricidad. Explican que es un error común confundir los valores de la polarización obtenidos con los datos del supuesto ciclo de histéresis ferroeléctrico con las corrientes de fuga asociadas a la baja densificación de las muestras. Probablemente se manifesten corrientes de fuga porque nuestras pastillas no alcanzaron densidades superiores al 90% (conseguimos densificaciones alrededor del 87%). Sin embargo, la disminución del tamaño de los ciclos con la disminución de la concentración de Er o de la temperatura no se justifica desde el punto de vista microestructural y tiene que ver con el comportamiento ferroeléctrico, además avalado por las otras técnicas (por ejemplo, el aumento de la temperatura de Curie al aumentar la concentración de Er). Por otro lado, en la actualidad, el estudio de la conmutación por polarización en materiales ferroeléctricos impropios es un tema de bastante actualidad y suscita controversia ya que

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

209 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

el parámetro de orden estructural primario (distinto de la polarización espontánea, que es el parámetro secundario) controla la dinámica de conmutación de estos ferroeléctricos impropios (Barrozo et al., 2020). Esto afectará a la forma de los ciclos, que puede ser impredecible, dependiendo del tipo de ferroeléctrico impropio (el parámetro primario puede tener diferentes orígenes: magnético, distorsión de la red no polar, etc.). Desgraciadamente, no hay mucha literatura donde se visualicen estos ciclos, por lo que queremos aportar nuestros resultados a la comunidad científica como un estudio preliminar. Para reforzar nuestros argumentos, conviene recordar que nuestros compuestos pertenecen, sin duda, a un grupo conocido de ferroeléctricos impropios, por lo que deben mostrar el ciclo de histéresis ferroeléctrico. La fase  $\beta^1$ - $Tb_2(MoO_4)_3$  es un claro ejemplo para el que se ha visualizado su ciclo ferroeléctrico en un monocristal (Xu et al., 2009). En dicho artículo se han aplicado campos eléctricos del orden de los aplicados a los materiales presentados en este trabajo. Se observa que el ciclo de histéresis, a temperatura ambiente, tampoco alcanza la saturación. Sin embargo, los parámetros del ciclo muestran órdenes de magnitud similares a los nuestros, así como su “forma de plátano”. Curiosamente, a temperaturas más altas el ciclo aparece casi saturado. Entonces, no podemos descartar los ciclos de histéresis que presentamos en este trabajo, sabiendo que nuestros compuestos son ferroeléctricos impropios con una estructura cristalina perteneciente a un grupo polar en el que se detectó la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

G. Gil-de-Cos, M.E. Torres, C. González-Silgo. *Investigations of structure-improper ferroelectricity relationships to enhance the multifunctional applications of the  $\beta^1$ - $Y_2(MoO_4)_3$  phase*. Journal of Solid State Chemistry, Volume 318, 2023, 123738.

Este artículo corresponde al capítulo 6. Su redacción es anterior a la publicación en la revista. Las diferencias tienen que ver con las mejoras hechas en el artículo similares a las que se hicieron en el artículo referente al capítulo 5.

Ivan da Silva, Gerardo Gil de Cos, Cristina González-Silgo, Javier López-Solano, Andrés Mujica, Nivaria R. Ramírez-Rodríguez, and Manuel E. Torres. *Solid-state reaction and phase transitions in  $RE_2(MoO_4)_3$  ( $RE = Nd, Sm, Eu, Gd$ ) multifunctional compounds monitored by thermodiffraction*. Sent to: Crystal Growth and Design (2022).

Este artículo corresponde al capítulo 2. Su redacción es anterior al envío a la revista. Algunos cambios hechos tienen que ver con el formato de la revista que pone límites en

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

210 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

cuanto al número de palabras y en el que también hubo que limitar la extensión del texto. Normalmente se pasaron al material suplementario los contenidos del capítulo que no se incluyeron en el cuerpo principal.

Gerardo Gil de Cos, Eva González-Correa, Cristina González-Silgo, Candelaria Guzmán-Afonso, Javier López-Solano, and Manuel E. Torres. *Evidence of Decomposition in RE<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Multiferroics Before PIA*. Sent to: Phys. Rev. Materials (2022).

Este artículo corresponde al capítulo 4. Su redacción es anterior al envío a la revista. Hemos incluido en el material suplementario del artículo la síntesis que realizamos para obtener molibdatos no estequiométricos en lugar de las fases puras  $\alpha$  o  $\beta$ . El resto del texto es muy similar.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

211 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

212 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Bibliografía

- Abe, M. et al. (2005). "Writing of nonlinear optical  $Sm_2(MoO_4)_3$  crystal lines at the surface of glass by samarium atom heat processing." In: *Journal of Applied Physics* 97.12, p. 123516. DOI: [10.1063/1.1938269](https://doi.org/10.1063/1.1938269). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1938269>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1938269>.
- Abrahams, S. C. (1999). "Systematic prediction of new inorganic ferroelectrics in point group 4." In: *Acta Crystallographica Section B* 55.4, pp. 494–506. DOI: [10.1107/S0108768199003730](https://doi.org/10.1107/S0108768199003730). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768199003730>.
- Aizu, Kétsiro (1972). "General Consideration of Ferroelectrics and Ferroelastics such that the Electric Susceptibility or Elastic Compliance is Temperature Independent in the Prototypic Phase." In: *Journal of the Physical Society of Japan* 33.3, pp. 629–634. DOI: [10.1143/JPSJ.33.629](https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.629). eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.629>. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.629>.
- Alabarse, Frederico G. et al. (2015). "AlPO4-54-AlPO4-8 Structural Phase Transition and Amorphization under High Pressure." In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.14, pp. 7771–7779. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b00318](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00318). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00318>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00318>.
- ALBA (2022). URL: <https://www.albasynchrotron.es/es>.
- Andersson, Georg and Arne Magnéli (1950). *On the crystal structure of molybdenum trioxide*. . DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.04-0793>.
- Arakcheeva, Alla and Gervais Chapuis (2008). "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." In: *Acta Crystallographica Section B* 64.1, pp. 12–25. DOI: [10.1107/S010876810705923X](https://doi.org/10.1107/S010876810705923X). URL: <https://doi.org/10.1107/S010876810705923X>.
- Arora, Akhilesh K. et al. (2005). "Amorphization and decomposition of scandium molybdate at high pressure." In: *Journal of Applied Physics* 97.1, p. 013508. DOI: [10.1063/1.1819975](https://doi.org/10.1063/1.1819975). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1819975>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1819975>.
- Aroyo, Mois Ilia et al. (2006). "Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs." In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Ma-*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- terials 221.1, pp. 15–27. DOI: [doi:10.1524/zkri.2006.221.1.15](https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.15). URL: <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.15>.
- Arshad, Hafiz Muhammad Umair et al. (2022). “La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> as an Effective Catalyst for the Cathode Reactions of Lithium-Sulfur Batteries.” In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 14.4. PMID: 35073036, pp. 5247–5256. DOI: [10.1021/acsami.1c20129](https://doi.org/10.1021/acsami.1c20129). eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20129>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20129>.
- Ashcroft, TN. W. and N. D. N. W. Mermin (1976). *Solid State Physics. HRW International Editions, Philadelphia*. WORLD SCIENTIFIC. DOI: [ISBN0-03-049346-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00849-9).
- Atuchin, V. V. et al. (2014). “Synthesis and Spectroscopic Properties of Monoclinic  $\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$ .” In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.28, pp. 15404–15411. DOI: [10.1021/jp5040739](https://doi.org/10.1021/jp5040739). eprint: <https://doi.org/10.1021/jp5040739>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp5040739>.
- Axe, J. D., B. Dorner, and G. Shirane (1971). “Mechanism of the Ferroelectric Phase Transformation in Rare-Earth Molybdates.” In: *Phys. Rev. Lett.* 26 (9), pp. 519–523. DOI: [10.1103/PhysRevLett.26.519](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.26.519). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.26.519>.
- Bagdassarov, N., H.-C. Freiheit, and A. Putnis (2001). “Ionic conductivity and pressure dependence of trigonal-to-cubic phase transition in lithium sodium sulphate.” In: *Solid State Ionics* 143.3, pp. 285–296. ISSN: 0167-2738. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00849-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00849-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801008499>.
- Bandiello, E. et al. (2012). “Effects of high-pressure on the structural, vibrational, and electronic properties of monazite-type PbCrO<sub>4</sub>.” In: *Phys. Rev. B* 85 (2), p. 024108. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.024108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024108). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.024108>.
- Bandurkin, G. A. et al. (2007). “Nanostructural oxide “memory” of rare earth molybdates.” In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 52.7, pp. 1081–1087. ISSN: 1531-8613. DOI: [10.1134/S0036023607070169](https://doi.org/10.1134/S0036023607070169).
- Barrozo, Petrucio et al. (2020). “Defect-Enhanced Polarization Switching in the Improper Ferroelectric LuFeO<sub>3</sub>.” In: *Advanced Materials* 32.23, p. 2000508. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202000508>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.202000508>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202000508>.
- Bartos, A. et al. (1993). “Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy.” In: *Acta Crystallographica Section B* 49.2,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

214 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 183

- pp. 165–169. DOI: [10.1107/S0108768192007742](https://doi.org/10.1107/S0108768192007742). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768192007742>.
- Birch, Francis (1947). “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals.” In: *Phys. Rev.* 71 (11), pp. 809–824. DOI: [10.1103/PhysRev.71.809](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>.
- Bispo-Jr, Airton Germano et al. (2018). “Red phosphor based on  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2(MoO_4)_3$  incorporated with Au NPs synthesized via Pechini’s method.” In: *Optical Materials* 84, pp. 137–145. ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.023>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346718304038>.
- Blöchl, P. E. (1994). “Projector augmented-wave method.” In: *Phys. Rev. B* 50 (24), pp. 17953–17979. DOI: [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- BM25 - Spline - The Spanish CRG Beamline (2022). URL: <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>.
- Bondarev, V.S. et al. (2022). “Direct and indirect studies of the electrocaloric effect in single crystalline ferroelectric  $(NH_4)_2SO_4$ .” In: *Journal of Alloys and Compounds* 892, p. 162130. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162130>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821035404>.
- Borchardt, Hans J. and Paul E. Bierstedt (1966). “ $Gd_2(MoO_4)_3$ : A FERROELECTRIC LASER HOST.” In: *Applied Physics Letters* 8.2, pp. 50–52. DOI: [10.1063/1.1754477](https://doi.org/10.1063/1.1754477). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1754477>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1754477>.
- (1967). “Ferroelectric Rare-Earth Molybdates.” In: *Journal of Applied Physics* 38.5, pp. 2057–2060. DOI: [10.1063/1.1709828](https://doi.org/10.1063/1.1709828). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1709828>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1709828>.
- Bousquet, Eric et al. (2008). “Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices.” In: *Nature* 452.7188, pp. 732–736. ISSN: 1476-4687. DOI: [10.1038/nature06817](https://doi.org/10.1038/nature06817). URL: <https://doi.org/10.1038/nature06817>.
- Brixner, L.H., J.R. Barkley, and W. Jeitschko (1979). “Chapter 30 Rare earth molybdates (VI).” In: *Non-metallic Compounds - I*. Vol. 3. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, pp. 609–654. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(79\)03013-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(79)03013-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127379030130>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

215 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Brixner, L.H. et al. (1971). "Precision parameters of some  $Ln_2(MoO_4)_3$ -type rare earth molybdates." In: *Materials Research Bulletin* 6.7, pp. 545–554. ISSN: 0025-5408. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90003-1).
- Brown, I. David (2006). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. Oxford University Press. ISBN: 9780199298815. DOI: [10.1093/acprof:oso/9780199298815.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199298815.001.0001). URL: <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199298815.001.0001>.
- Bubb, D. M., D. Cohen, and S. B. Qadri (2005). "Infrared-to-visible upconversion in thin films of  $LaEr(MoO_4)_3$ ." In: *Applied Physics Letters* 87.13, p. 131909. DOI: [10.1063/1.2067712](https://doi.org/10.1063/1.2067712). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2067712>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2067712>.
- Cairns, Andrew B. and Andrew L. Goodwin (2015). "Negative linear compressibility." In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (32), pp. 20449–20465. DOI: [10.1039/C5CP00442J](https://doi.org/10.1039/C5CP00442J). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00442J>.
- Cairns, Andrew B. et al. (2013). "Giant negative linear compressibility in zinc dicyanoaurate." In: *Nature Materials* 12.3, pp. 212–216. ISSN: 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat3551](https://doi.org/10.1038/nmat3551). URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3551>.
- Capillas, Cesar et al. (2011). "A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry." In: 226.2, pp. 186–196. DOI: [doi: 10.1524/zkri.2011.1321](https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321). URL: <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321>.
- "Handbook of Superconducting Materials (1st ed.)" (2002). In: ed. by D.A. Cardwell and D.S. (Eds.) Ginley. Boca Raton: CRC Press, p. 310. ISBN: 978-0-12-385132-1. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420034202>.
- Celda de yunque de Diamante (DAC)* (2022). URL: [https://es.wikipedia.org/wiki/Celda\\_de\\_yunque\\_de\\_diamante](https://es.wikipedia.org/wiki/Celda_de_yunque_de_diamante).
- Chen, Tse-Wei et al. (2019). "Rational construction of novel rose petals-like yttrium molybdate nanosheets: A Janus catalyst for the detection and degradation of cardioselective  $\beta$ -blocker agent acebutolol." In: *Chemical Engineering Journal* 359, pp. 1472–1485. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.029>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718322617>.
- Cheng, Xuerui et al. (2017). "Structural stability and phonon anharmonicity of  $Y_2MoO_6$ : Raman spectroscopic and XRD studies." In: *Physica B: Condensed Matter* 521, pp. 43–48. ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.04.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452617301965>.
- Chokayri, M'Hamed, Louis Rabardel, and Brahim Elouadi (1987). "Investigation par analyse thermique differentielle du systeme  $Gd_2(MoO_4)_3 - B_2(MoO_4)_3$ ." In: *Thermochim-*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

216 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 185

- ica Acta 112.2, pp. 245–257. ISSN: 0040-6031. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88281-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88281-3). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603187882813>.
- Colmont, Marie et al. (2020). “Origin of Luminescence in La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Their Bi-Doped Variants.” In: *Inorganic Chemistry* 59.5. PMID: 32077275, pp. 3215–3220. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.9b03580](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03580). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03580>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03580>.
- Cortese, Anthony J. et al. (2016). “Oxygen Anion Solubility as a Factor in Molten Flux Crystal Growth, Synthesis, and Characterization of Four New Reduced Lanthanide Molybdenum Oxides: Ce<sub>4.918(3)</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, Pr<sub>4.880(3)</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, Nd<sub>4.910(3)</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, and Sm<sub>4.952(3)</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>.” In: *Crystal Growth and Design* 16.8, pp. 4225–4231. DOI: [10.1021/acs.cgd.6b00201](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00201). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00201>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00201>.
- Cos, G. Gil de et al. (2022). “Unexpected wide tuning of ferroelectric properties by varying the Er concentration in La<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x = 0.75, 1, 1.25) solid solutions.” In: *Journal of Solid State Chemistry* 315, p. 123462. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123462>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459622005874>.
- Cox, D. E. (1994). “The Rietveld method. (IUCr Monograph on Crystallography, No. 5) edited by R. A. Young.” In: *Journal of Applied Crystallography* 27.3, pp. 440–441. DOI: [10.1107/S0021889894000439](https://doi.org/10.1107/S0021889894000439). URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889894000439>.
- Coy, Emerson et al. (2017). “Second Harmonic Generation Response in Thermally reconstructed Multiferroic β'-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Thin Films.” In: *Scientific Reports* 7.1, p. 11800. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-017-12370-y](https://doi.org/10.1038/s41598-017-12370-y). URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12370-y>.
- Cross, L. E., A. Fouskova, and S. E. Cummins (1968). “Gadolinium Molybdate, a New Type of Ferroelectric Crystal.” In: *Phys. Rev. Lett.* 21 (12), pp. 812–814. DOI: [10.1103/PhysRevLett.21.812](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.812). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.21.812>.
- CSIC - Crystallography (2022). URL: <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html>.
- David, W. I. F., A. M. Glazer, and A. W. Hewat (1979). “The structure and ferroelastic phase transition of BiVO<sub>4</sub>.” In: *Phase Transitions* 1.2, pp. 155–169. DOI: [10.1080/01411597908213198](https://doi.org/10.1080/01411597908213198). eprint: <https://doi.org/10.1080/01411597908213198>. URL: <https://doi.org/10.1080/01411597908213198>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

217 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Deng, HuaJuan et al. (2015). "Photoluminescence properties of a new orange-red emitting  $Sm^{3+}$ -doped  $Y_2Mo_4O_{15}$  phosphor." In: *Journal of Solid State Chemistry* 228, pp. 110–116. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.023>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459615001565>.
- Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization* (2022). URL: <https://www.crystalimpact.com/diamond/>.
- Diamond Light Source* (2022). URL: <https://www.diamond.ac.uk/Home.html>.
- Dinnebier, R. E. et al. (2009). "High-pressure crystal structure of the non-linear optical compound  $BiB_3O_6$  from two-dimensional powder diffraction data." In: *Acta Crystallographica Section B* 65.1, pp. 1–10. DOI: [10.1107/S0108768108029340](https://doi.org/10.1107/S0108768108029340). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768108029340>.
- Dmitriev, Vladimir et al. (2003). "In situ pressure-induced solid-state amorphization in  $Sm_2(MoO_4)_3$ ,  $Eu_2(MoO_4)_3$  and  $Gd_2(MoO_4)_3$  crystals: chemical decomposition scenario." In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64.2, pp. 307–312. ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00302-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00302-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369702003025>.
- Du, Peng and Jae Su Yu (2018). "Near-Infrared Light-Triggered Visible Upconversion Emissions in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ -Codoped  $Y_2Mo_4O_{15}$  Microparticles for Simultaneous Noncontact Optical Thermometry and Solid-State Lighting." In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 57.39, pp. 13077–13086. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b02938](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02938). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02938>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02938>.
- Elouadi, Brahim et al. (1990). "Stability and phase transitions in rare earth molybdates crystallizing with  $\beta Gd_2(MoO_4)_3$  structure." In: *Ferroelectrics* 108.1, pp. 195–200. DOI: [10.1080/00150199008018756](https://doi.org/10.1080/00150199008018756). eprint: <https://doi.org/10.1080/00150199008018756>. URL: <https://doi.org/10.1080/00150199008018756>.
- Ermakova, Olga et al. (2014). "A combined study of the equation of state of monazite-type lanthanum orthovanadate using *in situ* high-pressure diffraction and *ab initio* calculations." In: *Acta Crystallographica Section B* 70.3, pp. 533–538. DOI: [10.1107/S2052520614010816](https://doi.org/10.1107/S2052520614010816). URL: <https://doi.org/10.1107/S2052520614010816>.
- Errandonea, Daniel (2015). "Exploring the properties of MTO4 compounds using high-pressure powder x-ray diffraction." In: *Crystal Research and Technology* 50.9-10, pp. 729–736. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201500010>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/crat.201500010>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.201500010>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

218 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Errandonea, Daniel and Francisco Javier Manjón (2008). "Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX<sub>4</sub> scintillating crystals." In: *Progress in Materials Science* 53.4, pp. 711–773. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.02.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508000236>.
- Šesták, Jaroslav and Gunnar Berggren (1971). "Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures." In: *Thermochimica Acta* 3.1, pp. 1–12. ISSN: 0040-6031. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(71\)85051-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(71)85051-7). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603171850517>.
- European Synchrotron Radiation Facility (2022). URL: <https://www.esrf.fr/home.html>.
- Evans, J.S.O., T.A. Mary, and A.W. Sleight (1998). "Negative Thermal Expansion in Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>." In: *Journal of Solid State Chemistry* 137.1, pp. 148–160. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7744>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459698977441>.
- Fabbri, Emiliana et al. (2012). "Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes." In: *Advanced Materials* 24.2, pp. 195–208. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201103102>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201103102>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201103102>.
- "Materials Processing" (2016). In: ed. by Lorraine F. Francis. Boston: Academic Press, p. iv. ISBN: 978-0-12-385132-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00009-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123851321000094>.
- "Preface" (1999). In: *Thermal Decomposition of Ionic Solids*. Ed. by Andrew K. Galwey and Michael E. Brown. Vol. 86. Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Elsevier, pp. vii–viii. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-6881\(99\)80001-9](https://doi.org/10.1016/S0167-6881(99)80001-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167688199800019>.
- Garg, Nandini et al. (2005). "Phase transitions in Sc<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> under high pressure." In: *Phys. Rev. B* 72 (6), p. 064106. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.064106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064106). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.064106>.
- Gates, Stacy D. and Cora Lind (2007). "Polymorphism in yttrium molybdate Y<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>." In: *Journal of Solid State Chemistry* 180.12, pp. 3510–3514. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459607004240>.
- Georges, Samuel et al. (2005). "Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors La<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>Mo<sub>2-y</sub>W<sub>y</sub>O<sub>9</sub> (R: Nd, Gd, Y)." In: *Journal of the European Ceramic*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

219 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Society* 25.16, pp. 3619–3627. ISSN: 0955-2219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.029>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221904004303>.
- Goldberger, M. L. and Frederick Seitz (1947). “Theory of the Refraction and the Diffraction of Neutrons by Crystals.” In: *Phys. Rev.* 71 (5), pp. 294–310. DOI: [10.1103/PhysRev.71.294](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.294). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.294>.
- Gonzalez-Platas, Javier et al. (2016). “EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching.” In: *Journal of Applied Crystallography* 49.4, pp. 1377–1382. DOI: [10.1107/S1600576716008050](https://doi.org/10.1107/S1600576716008050). URL: <https://doi.org/10.1107/S1600576716008050>.
- González-Silgo, C. et al. (2013). “Polymorphism in  $Ho_2(MoO_4)_3$ .” In: *Powder Diffraction* 28.S2, S33–S40. DOI: [10.1017/S0885715613001176](https://doi.org/10.1017/S0885715613001176).
- González-Silgo, C. et al. (2019). “Evidence of Decomposition in  $RE_2(MoO_4)_3$  Multiferroics before PIA.” In: *58th EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology, Tenerife, Islas Canarias, España*.
- Goutenoire, F., O. Isnard, and R. and Retoux (2000). “Crystal Structure of  $La_2Mo_2O_9$ , a New Fast Oxide-Ion Conductor.” In: *Chemistry of Materials* 12.9, pp. 2575–2580. DOI: [10.1021/cm9911991](https://doi.org/10.1021/cm9911991). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm9911991>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm9911991>.
- Grzechnik, Andrzej et al. (2011). “Pressure-induced first-order phase transition in  $(NH_4)_2V_3O_8$  fersnoite: a double coordination change for  $V4+$  and  $V5+$ .” In: *Dalton Trans.* 40 (17), pp. 4572–4577. DOI: [10.1039/C1DT10142K](https://doi.org/10.1039/C1DT10142K). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C1DT10142K>.
- Guo, Shu et al. (2017). “Structural Design of Two Fluorine-Beryllium Borates  $BaMBe_2(BO_3)_2F_2$  ( $M = Mg, Ca$ ) Containing Flexible Two-Dimensional  $[Be_3B_3O_6F_3]_{\infty}$  Single Layers without Structural Instability Problems.” In: *Inorganic Chemistry* 56.19. PMID: 28885824, pp. 11451–11454. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.7b01627](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01627). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01627>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01627>.
- Gurudas, U. and D. M. Bubb (2007). “Nonlinear optical characterization of  $LaEr(MoO_4)_3$  thin films using the Z-scan technique.” In: *Applied Physics A* 88.2, pp. 255–259. ISSN: 1432-0630. DOI: [10.1007/s00339-007-4019-4](https://doi.org/10.1007/s00339-007-4019-4). URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4019-4>.
- Guzik, M. et al. (2018). “Chapter 17 Research on the  $Yb^{3+}$  Ion Activated Cubic Molybdates and Molybdatotungstates for Optical Transparent Ceramics.” In: *Quantum Nano-*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

220 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Photonics*. Ed. by Baldassare Di Bartolo et al. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 315–354.
- Guzmán-Afonso, C. et al. (2011a). “Crystal structure and non-linear properties of  $A_2(MoO_4)_3$  (A=Eu, Gd, Tb, Dy and Ho).” In: *Materials Letters* 65.17, pp. 2731–2734. ISSN: 0167-577X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.075>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11005945>.
- Guzmán-Afonso, C. et al. (2011b). “Electrical transport and anomalous structural behavior of  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$  at high temperature.” In: *Solid State Communications* 151.22, pp. 1654–1658. ISSN: 0038-1098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.08.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109811004194>.
- Guzmán-Afonso, C. et al. (2012). “Structural anomalies related to changes in the conduction mechanisms of  $\alpha-Sm_2(MoO_4)_3$ .” In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.3, p. 035902. DOI: [10.1088/0953-8984/25/3/035902](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/3/035902). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/3/035902>.
- Guzmán-Afonso, C. et al. (2014). “Pressure evolution of two polymorphs of  $Tb_2(MoO_4)_3$ .” In: *High Pressure Research* 34.2, pp. 184–190. DOI: [10.1080/08957959.2014.895342](https://doi.org/10.1080/08957959.2014.895342). eprint: <https://doi.org/10.1080/08957959.2014.895342>. URL: <https://doi.org/10.1080/08957959.2014.895342>.
- Guzmán-Afonso, C et al. (2015). “Experimental and theoretical study of  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$  under compression.” In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.46, p. 465401. DOI: [10.1088/0953-8984/27/46/465401](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/46/465401). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/46/465401>.
- Guzmán-Afonso, Candelaria et al. (2011c). “Structural investigation of the negative thermal expansion in yttrium and rare earth molybdates.” In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.32, p. 325402. DOI: [10.1088/0953-8984/23/32/325402](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/32/325402). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/32/325402>.
- Halasz, Ivan, Robert E. Dinnebier, and Ross Angel (2010). “Parametric Rietveld refinement for the evaluation of powder diffraction patterns collected as a function of pressure.” In: *Journal of Applied Crystallography* 43.3, pp. 504–510. DOI: [10.1107/S0021889810005856](https://doi.org/10.1107/S0021889810005856). URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889810005856>.
- Hammersley, A. P. et al. (1996). “Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan.” In: *High Pressure Research* 14.4-6, pp. 235–248. DOI: [10.1080/08957959608201408](https://doi.org/10.1080/08957959608201408). eprint: <https://doi.org/10.1080/08957959608201408>. URL: <https://doi.org/10.1080/08957959608201408>.
- Han, Jinkyu et al. (2015). “Synthesis of Compositionally Defined Single-Crystalline  $Eu^{3+}$ -Activated Molybdate-Tungstate Solid-Solution Composite Nanowires and Observation

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

221 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- of Charge Transfer in a Novel Class of 1D  $CaMoO_4$ - $CaWO_4$ : $Eu^{3+}$ -0D CdS/CdSe QD Nanoscale Heterostructures." In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.7, pp. 3826–3842. DOI: [10.1021/jp512490d](https://doi.org/10.1021/jp512490d). eprint: <https://doi.org/10.1021/jp512490d>. URL: <https://doi.org/10.1021/jp512490d>.
- Hao, Haoyue et al. (2017). "Thermometry via Au island-enhanced luminescence of  $Er^{3+}$  /  $Yb^{3+}$  co-doped  $Gd_2(MoO_4)_3$  thin films." In: *Journal of Alloys and Compounds* 695, pp. 2065–2071. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.045>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816335034>.
- Hernández-Suárez, A. et al. (2013). "Ferroic phase transition in  $LaEr(MoO_4)_3$ ." In: *Powder Diffraction* 28.S2, S86–S93. DOI: [10.1017/S0885715613001127](https://doi.org/10.1017/S0885715613001127). eprint: <https://doi.org/10.1080/00150199008018756>. URL: <https://doi.org/10.1080/00150199008018756>.
- Hitchcock, Fanny R. M. (1895). "THE TUNGSTATES AND MOLYBDATES OF THE RARE EARTHS." In: *Journal of the American Chemical Society* 17.7, pp. 520–537. DOI: [10.1021/ja02162a006](https://doi.org/10.1021/ja02162a006). eprint: <https://doi.org/10.1021/ja02162a006>. URL: <https://doi.org/10.1021/ja02162a006>.
- Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Inhomogeneous Electron Gas." In: *Phys. Rev.* 136 (3B), B864–B871. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Hou, Dejian et al. (2017). "Structure and luminescence properties of  $Sm^{3+}$  doped  $Y_2MoO_6$  phosphor under near ultraviolet light excitation." In: *Journal of Rare Earths* 35.4, pp. 335–340. ISSN: 1002-0721. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60916-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60916-5).
- Hou, Jiwei et al. (2014). "Raman and luminescence studies on phase transition of  $EuNbO_4$  under high pressure." In: *Journal of Rare Earths* 32.9, pp. 787–791. ISSN: 1002-0721. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60141-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60141-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072114601411>.
- Huang, Qing, Jing-Zhen Xu, and Wan Li (1989). "Preparation of tetragonal defect scheelite-type  $RE_2(MoO_4)_3$  (RE=La TO Ho) by precipitation method." In: *Solid State Ionics* 32-33, pp. 244–249. ISSN: 0167-2738. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90228-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90228-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273889902282>.
- Humphreys, Colin J. (2008). "Solid-State Lighting." In: *MRS Bulletin* 33.4, pp. 459–470. ISSN: 1938-1425. DOI: [10.1557/mrs2008.91](https://doi.org/10.1557/mrs2008.91). URL: <https://doi.org/10.1557/mrs2008.91>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

222 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 191

- ICSD (2022). URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- Imanaka, Nobuhito et al. (1998). "Trivalent Rare Earth Ion Conduction in the Rare Earth Tungstates with the  $Sc_2(WO_4)_3$ -Type Structure." In: *Chemistry of Materials* 10.7, pp. 2006–2012. DOI: [10.1021/cm980157e](https://doi.org/10.1021/cm980157e). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm980157e>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm980157e>.
- Jacas Biendicho, Jordi et al. (2018). "The Fluorite-Like Phase  $Nd_5Mo_3O_{16} \pm \Delta$  in the  $MoO_3 - Nd_2O_3$  System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties." In: *Inorganic Chemistry* 57.12. PMID: 29812935, pp. 7025–7035. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b00734](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>.
- Janulevicius, Matas et al. (2016). "Luminescence and luminescence quenching of highly efficient  $Y_2Mo_4O_{15}:Eu^{3+}$  phosphors and ceramics." In: *Scientific Reports* 6.1, p. 26098. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/srep26098](https://doi.org/10.1038/srep26098). URL: <https://doi.org/10.1038/srep26098>.
- Jayaraman, A. et al. (1993). "Pressure-induced amorphization of  $Tb_2(MoO_4)_3$ : A high pressure Raman and X-Ray diffraction study." In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54.7, pp. 827–833. ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90252-M](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90252-M). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002236979390252M>.
- Jayaraman, A. et al. (1997). "Pressure-induced amorphization in the  $\alpha$ -phase of  $Nd_2(MoO_4)_3$  and  $Tb_2(MoO_4)_3$ ." In: *Solid State Communications* 101.4, pp. 237–241. ISSN: 0038-1098. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00587-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00587-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810989600587X>.
- Jeitschko, W. (1972). "A comprehensive X-ray study of the ferroelectric – ferroelastic and paraelectric – paraelastic phases of  $Gd_2(MoO_4)_3$ ." In: *Acta Crystallographica Section B* 28.1, p. 6076. DOI: [10.1107/S0567740872001876](https://doi.org/10.1107/S0567740872001876). URL: <https://doi.org/10.1107/S0567740872001876>.
- (1973). "Crystal structure of  $La_2(MoO_4)_3$ , a new ordered defect Scheelite type." In: *Acta Crystallographica Section B* 29.10, pp. 2074–2081. DOI: [10.1107/S0567740873006138](https://doi.org/10.1107/S0567740873006138). URL: <https://doi.org/10.1107/S0567740873006138>.
- Jiang, Cheng et al. (2019). "Facile synthesis of  $Y_2(MoO_4)_3$  nanowires as anode materials towards enhanced lithium storage performance." In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 841, pp. 111–118. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.039>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665719303030>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

223 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Jin, Ting et al. (2020). "Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries." In: *Chem. Soc. Rev.* 49 (8), pp. 2342–2377. DOI: [10.1039/C9CS00846B](https://doi.org/10.1039/C9CS00846B). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9CS00846B>.
- Jonscher, AK (1983). "Dielectric relaxation in solids, Chelsea." In: *Dielectrics Pub., London*.
- Joukoff, B. et al. (1979). "Crystal growth and crystallographic data of some  $Ln_2(MoO_4)_3$  type mixed rare earth molybdates." In: *Journal of Crystal Growth* 46.3, pp. 445–450. ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90094-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90094-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024879900940>.
- Kaczmarek, Anna M. and Rik Van Deun (2013). "Rare earth tungstate and molybdate compounds - from 0D to 3D architectures." In: *Chem. Soc. Rev.* 42 (23), pp. 8835–8848. DOI: [10.1039/C3CS60166H](https://doi.org/10.1039/C3CS60166H). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60166H>.
- "Laser crystals: their physics and properties (Vol. 14)" (2013). In: ed. by A. A. Kaminskii. Springer, p. 310. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-34838-2>.
- Kaminskii, A.A. et al. (1997). "Orthorhombic ferroelectric and ferroelastic  $Gd_2(MoO_4)_3$  crystal — a new many-purposed nonlinear and optical material: efficient multiple stimulated Raman scattering and CW and tunable second harmonic generation." In: *Optical Materials* 7.3, pp. 59–73. ISSN: 0925-3467. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00006-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346797000062>.
- Kang, Lei et al. (2015). "Negative linear compressibility in a crystal of  $\alpha$ -BiB3O6." In: *Scientific Reports* 5.1, p. 13432. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/srep13432](https://doi.org/10.1038/srep13432). URL: <https://doi.org/10.1038/srep13432>.
- Keve, E. T., S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein (1971). "Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic  $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI." In: *The Journal of Chemical Physics* 54.7, pp. 3185–3194. DOI: [10.1063/1.1675308](https://doi.org/10.1063/1.1675308). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1675308>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1675308>.
- Khare, Ayush (2020). "A critical review on the efficiency improvement of upconversion assisted solar cells." In: *Journal of Alloys and Compounds* 821, p. 153214. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153214>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838819344603>.
- Klotz, S et al. (2009). "Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media." In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.7, p. 075413. DOI: [10.1088/0022-3727/42/7/075413](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

224 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 193

- Kojima, Seiji and Terutaro Nakamura (1978). "Electro-optical properties of gadolinium molybdate." In: *Phys. Rev. B* 18 (1), pp. 453–458. DOI: [10.1103/PhysRevB.18.453](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.453). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.18.453>.
- Kresse, G. and J. Furthmüller (1996). "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." In: *Phys. Rev. B* 54 (16), pp. 11169–11186. DOI: [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- Kresse, G. and J. Hafner (1993). "Ab initio molecular dynamics for liquid metals." In: *Phys. Rev. B* 47 (1), pp. 558–561. DOI: [10.1103/PhysRevB.47.558](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- Kresse, G. and D. Joubert (1999). "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method." In: *Phys. Rev. B* 59 (3), pp. 1758–1775. DOI: [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- Kuerten, Lukas et al. (2020). "Local control of improper ferroelectric domains in YMnO<sub>3</sub>." In: *Phys. Rev. B* 102 (9), p. 094108. DOI: [10.1103/PhysRevB.102.094108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094108). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.094108>.
- Lahoz, F. et al. (2015). "Nano-to millisecond lifetime luminescence properties in Ln<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = La, Ho, Tm and Eu) microcrystalline powders with different crystal structures." In: *Journal of Alloys and Compounds* 649, pp. 1253–1259. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.155>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815305521>.
- Langford, J Ian and Daniel Louër (1996). "Powder diffraction." In: *Reports on Progress in Physics* 59.2, p. 131. DOI: [10.1088/0034-4885/59/2/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/59/2/002). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/59/2/002>.
- Laref, A. (2018). *Polarons: Recent Progress and Perspectives*. Physics Research and Technology Series. Nova Science Publishers, Incorporated. ISBN: 9781536139365. URL: <https://books.google.es/books?id=j1L0vQEACAAJ>.
- Laufer, Sonja et al. (2013). "Yttrium(iii) oxomolybdates(vi) as potential host materials for luminescence applications: an investigation of Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]." In: *New J. Chem.* 37 (7), pp. 1919–1926. DOI: [10.1039/C3NJ00166K](https://doi.org/10.1039/C3NJ00166K). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NJ00166K>.
- Le Bacq, O. et al. (2011). "Pressure-induced amorphization mechanism in Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>." In: *Phys. Rev. B* 83 (21), p. 214101. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.214101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214101). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.214101>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

225 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Le Bail, Armel (2005). "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection." In: *Powder Diffraction* 20.4, pp. 316-326. DOI: [10.1154/1.2135315](https://doi.org/10.1154/1.2135315). URL: <https://doi.org/10.1107/S010876810705923X>.
- Levanyuk, A. P. and D. G. Sannikov (1974). "Improper ferroelectrics." In: *SOV PHYS US-PEKHI* 17, pp. 199-214. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU1974v017n02ABEH004336>. URL: [https://www.turpion.org/php/paper.phtml?journal\\_id=pu&paper\\_id=4336](https://www.turpion.org/php/paper.phtml?journal_id=pu&paper_id=4336).
- Li, Fangxin et al. (2019). "Gas Sensing by Microwave Transduction: Review of Progress and Challenges." In: *Frontiers in Materials* 6. ISSN: 2296-8016. DOI: [10.3389/fmats.2019.00101](https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00101). URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00101>.
- Logvinovich, D. et al. (2010). "Crystal Structure and Optical and Magnetic Properties of  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ ." In: *Inorganic Chemistry* 49.4. PMID: 20067248, pp. 1587-1594. DOI: [10.1021/ic9019876](https://doi.org/10.1021/ic9019876). eprint: <https://doi.org/10.1021/ic9019876>. URL: <https://doi.org/10.1021/ic9019876>.
- Lu, Jianren et al. (2002). "Neodymium doped yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials." In: *Journal of Alloys and Compounds* 341.1. Proceedings of the 5th International Conference on Excited States of Transition Elements, pp. 220-225. ISSN: 0925-8388. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00083-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00083-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583880200083X>.
- Lu, Weili et al. (2010). "The concentration effect of upconversion luminescence properties in  $\text{ER}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$  phosphors." In: *Physica B: Condensed Matter* 405.16, pp. 3284-3288. ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.061>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452610004448>.
- Lucazeau, G. et al. (July 2009). "High-Pressure Study of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  by Raman Scattering and Ab Initio Calculations." In: *Acta Physica Polonica A - ACTA PHYS POL A* 116. DOI: [10.12693/APhysPolA.116.25](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.116.25).
- Lucazeau, Guy et al. (2011). "High-pressure polarized Raman spectra of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ : phase transitions and amorphization." In: *Journal of Raman Spectroscopy* 42.3, pp. 452-460. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.2731>.
- Macdonald, J. Ross and William B. Johnson (2005). "Fundamentals of Impedance Spectroscopy." In: *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Ltd. Chap. 1, pp. 1-26. ISBN: 9780471716242. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch1>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471716243.ch1>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471716243.ch1>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

226 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía

195

- Machon, D. et al. (2004). " $Eu_2(MoO_4)_3$  single crystal at high pressure: Structural phase transitions and amorphization probed by fluorescence spectroscopy." In: *Phys. Rev. B* 70 (9), p. 094117. DOI: [10.1103/PhysRevB.70.094117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094117). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.094117>.
- Maczka, M. et al. (2012). "Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates." In: *Progress in Materials Science* 57.7, pp. 1335–1381. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.01.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642512000023>.
- Mariathasan, J. W. E., L. W. Finger, and R. M. Hazen (1985). "High-pressure behavior of  $LaNbO_4$ ." In: *Acta Crystallographica Section B* 41.3, pp. 179–184. DOI: [10.1107/S0108768185001902](https://doi.org/10.1107/S0108768185001902). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768185001902>.
- Marinkovic, B.A. et al. (2005). "Negative thermal expansion in  $Y_2Mo_3O_{12}$ ." In: *Solid State Sciences* 7.11, pp. 1377–1383. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.012>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255805002220>.
- Marinkovic, Bojan A. et al. (2009). "Correlation between AO6 Polyhedral Distortion and Negative Thermal Expansion in Orthorhombic  $Y_2Mo_3O_{12}$  and Related Materials." In: *Chemistry of Materials* 21.13, pp. 2886–2894. DOI: [10.1021/cm900650c](https://doi.org/10.1021/cm900650c). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm900650c>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm900650c>.
- Martin, I. R. et al. (2003). "Optical properties of  $Eu^{3+}$  in malonate crystals to monitor a structural phase transition." In: *19th Congress of the International Commission for Optics: Optics for the Quality of Life*. Ed. by Giancarlo C. Righini and Anna Consortini. Vol. 4829. International Society for Optics and Photonics. SPIE, pp. 139–140. DOI: [10.1117/12.525861](https://doi.org/10.1117/12.525861). URL: <https://doi.org/10.1117/12.525861>.
- Maslen, E. N., V. A. Streltsov, and N. Ishizawa (1996). "A synchrotron X-ray study of the electron density in C-type rare earth oxides." In: *Acta Crystallographica Section B* 52.3, pp. 414–422. DOI: [10.1107/S0108768195013371](https://doi.org/10.1107/S0108768195013371). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768195013371>.
- McCusker, L. B. et al. (1999). "Rietveld refinement guidelines." In: *Journal of Applied Crystallography* 32.1, pp. 36–50. DOI: [10.1107/S0021889898009856](https://doi.org/10.1107/S0021889898009856). URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- Meier, Dennis and Sverre M. Selbach (2022). "Ferroelectric domain walls for nanotechnology." In: *Nature Reviews Materials* 7.3, pp. 157–173. ISSN: 2058-8437. DOI: [10.1038/s41578-021-00375-z](https://doi.org/10.1038/s41578-021-00375-z). URL: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00375-z>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

227 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Mondal, Manisha and Vineet Kumar Rai (2018). " $Ho^{3+} - Yb^{3+}$  :  $YMoO_4$  core@shell nanoparticles for enhanced visible upconversion and security applications." In: *Journal of Alloys and Compounds* 750, pp. 304–311. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.148>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818310168>.
- Morozov, Vladimir A. et al. (2013). "Incommensurate Modulation and Luminescence in the  $CaGd_2(1-x)Eu_2x(MoO_4)_4(1-y)(WO_4)_4y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) Red Phosphors." In: *Chemistry of Materials* 25.21, pp. 4387–4395. DOI: [10.1021/cm402729r](https://doi.org/10.1021/cm402729r). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm402729r>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm402729r>.
- Morozov, Vladimir A. et al. (2014). "Crystal Structure and Luminescent Properties of  $R_2-xEu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm$ ) Red Phosphors." In: *Chemistry of Materials* 26.24, pp. 7124–7136. DOI: [10.1021/cm503720s](https://doi.org/10.1021/cm503720s). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm503720s>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm503720s>.
- Mujica, A. et al. (2003). "High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds." In: *Rev. Mod. Phys.* 75 (3), pp. 863–912.
- Nagornaya, L. L. et al. (2009). "Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double  $\beta$  Decay." In: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56.4, pp. 2513–2518. DOI: [10.1109/TNS.2009.2022268](https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2022268).
- Nakamura, Tatsuya and Etsuro Sawaguchi (1981). "Elastic and Piezoelectric Properties of  $Gd_2(MoO_4)_3$ ." In: *Journal of the Physical Society of Japan* 50.7, pp. 2323–2328. DOI: [10.1143/JPSJ.50.2323](https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.2323). eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.2323>. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.2323>.
- Naruke, H. and T. Yamase (2001). "Crystallization and Structural Characterization of Two Europium Molybdates,  $Eu_4Mo_7O_{27}$  and  $Eu_6Mo_{10}O_{39}$ ." In: *Journal of Solid State Chemistry* 161.1, pp. 85–92. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9284>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459601992849>.
- Naruke, H and T Yamase (2003). "Structural investigation of  $R_2Mo_4O_{15}$  ( $R=La, Nd, Sm$ ), and polymorphs of the  $R_2Mo_4O_{15}$  ( $R=rare\ earth$ ) family." In: *Journal of Solid State Chemistry* 173.2, pp. 407–417. ISSN: 0022-4596. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00131-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459603001312>.
- Naruke, Haruo and Toshihiro Yamase (2002). "Structures of Novel  $R_2Mo_5O_{18}$  and  $R_6Mo_{12}O_{45}$  ( $R = Eu$  and  $Gd$ ) Prepared by Thermal Decomposition of Polyoxomolybdate Precursor  $[R_2(H_2O)_{12}Mo_8O_{27}] \cdot nH_2O$ ." In: *Inorganic Chemistry* 41.24. PMID: 12444798, pp. 6514–

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

228 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 197

6520. DOI: [10.1021/ic025697z](https://doi.org/10.1021/ic025697z). eprint: <https://doi.org/10.1021/ic025697z>. URL: <https://doi.org/10.1021/ic025697z>.
- Nassau, K., H.J. Levinstein, and G.M. Loiacono (1965). "A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type  $L_2(MO_4)_3$ ." In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26.12, pp. 1805–1816. ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(65\)90213-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90213-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369765902131>.
- Nordlander, J. et al. (2019). "The ultrathin limit of improper ferroelectricity." In: *Nature Communications* 10.1, p. 5591. ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-019-13474-x](https://doi.org/10.1038/s41467-019-13474-x). URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13474-x>.
- Origin Lab (2022). URL: <https://www.originlab.com/>.
- Orlova, Ekaterina et al. (2021). "Structure and Properties of  $Ln_2MoO_6$  Oxymolybdates ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) Doped with Magnesium." In: *Crystals* 11.6. ISSN: 2073-4352. DOI: [10.3390/cryst11060611](https://doi.org/10.3390/cryst11060611). URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/11/6/611>.
- Orobengoa, Danel et al. (2009). "AMPLIMODES: symmetry-mode analysis on the Bilbao Crystallographic Server." In: *Journal of Applied Crystallography* 42.5, pp. 820–833. DOI: [10.1107/S0021889809028064](https://doi.org/10.1107/S0021889809028064). URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889809028064>.
- Panchal, V. et al. (2017). "High-pressure behavior of  $CaMoO_4$ ." In: *Phys. Rev. Materials* 1 (4), p. 043605. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.1.043605](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.043605). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.1.043605>.
- Parauha, Yatish R., R.S. Yadav, and S.J. Dhoble (2020). "Enhanced photoluminescence via doping of phosphate, sulphate and vanadate ions in  $Eu^{3+}$  doped  $LA_2(MoO_4)_3$  down-conversion phosphors for white LEDs." In: *Optics and Laser Technology* 124, p. 105974. ISSN: 0030-3992. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105974>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399219309399>.
- Paz-Buclatin, F. et al. (2019). "Fluorescence intensity ratio and whispering gallery mode techniques in optical temperature sensors: comparative study." In: *Opt. Mater. Express* 9.10, pp. 4126–4137. DOI: [10.1364/OME.9.004126](https://doi.org/10.1364/OME.9.004126). URL: <https://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-9-10-4126>.
- Pellicer-Porres, J. et al. (2017). "Stability of the fergusonite phase in  $GdNbO_4$  by high pressure XRD and Raman experiments." In: *Journal of Solid State Chemistry* 251, pp. 14–18. ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.019>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459617300981>.
- Perdew, John P. et al. (2008). "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces." In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (13), p. 136406. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.136406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

229 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- [PhysRevLett.100.136406](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- Perez-Mato, J. M., D. Orobengoa, and M. I. Aroyo (2010). "Mode crystallography of distorted structures." In: *Acta Crystallographica Section A* 66.5, pp. 558–590. DOI: [10.1107/S0108767310016247](https://doi.org/10.1107/S0108767310016247). URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767310016247>.
- Petríček, Václav, Michal Dušek, and Lukáš Palatinus (2014). "Crystallographic Computing System JANA2006: General features." In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 229.5, pp. 345–352. DOI: [doi:10.1515/zkri-2014-1737](https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737). URL: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- Pinatti, Ivo M. et al. (2019). "Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications." In: *Journal of Alloys and Compounds* 771, pp. 433–447. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.302>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818331979>.
- Popov, V.V. et al. (2021). "The effect of the synthesis conditions on the structure and phase transitions in  $Ln_2(MoO_4)_3$ ." In: *Solid State Sciences* 112, p. 106518. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106518>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129325582031390X>.
- Porotnikova, N. et al. (2022). "Promising  $La_2Mo_2O_9$ - $La_2Mo_3O_{12}$  Composite Oxygen-Ionic Electrolytes: Interphase Phenomena." In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 14.4. PMID: 35045251, pp. 6180–6193. DOI: [10.1021/acsami.1c20839](https://doi.org/10.1021/acsami.1c20839). eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20839>. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20839>.
- Precision LC II Ferroelectric Tester* (2022). URL: <https://www.ferrodevices.com/1/297/1c.asp>.
- Pust, Philipp, Peter J. Schmidt, and Wolfgang Schnick (2015). "A revolution in lighting." In: *Nature Materials* 14.5, pp. 454–458. ISSN: 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat4270](https://doi.org/10.1038/nmat4270). URL: <https://doi.org/10.1038/nmat4270>.
- Raskina, M. V. et al. (2015). "Structure and luminescent properties of solid solutions  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ." In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 60.1, pp. 84–91. ISSN: 1531-8613. DOI: [10.1134/S0036023615010118](https://doi.org/10.1134/S0036023615010118). URL: <https://doi.org/10.1134/S0036023615010118>.
- Ravindran, T R, Akhilesh K Arora, and T A Mary (2001). "High-pressure Raman spectroscopic study of zirconium tungstate." In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.50, p. 11573. DOI: [10.1088/0953-8984/13/50/316](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/50/316). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/13/50/316>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

230 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Richet, Pascal and Philippe Gillet (Sept. 1997). "Pressure-induced amorphization of minerals: a review." In: *European Journal of Mineralogy* 9.5, pp. 907–934. DOI: [10.1127/ejm/9/5/0907](https://doi.org/10.1127/ejm/9/5/0907). URL: <http://dx.doi.org/10.1127/ejm/9/5/0907>.
- Rodríguez., Nivaria Rut Ramírez (2021). "Reacción de estado sólido en compuestos polimorfos tipo  $RE_2(MoO_4)_3$  monitorizados por termodifracometría en un sincrotrón." In: *Trabajo Fin de Grado (Universidad de La Laguna)*. URL: <https://riull.ull.es/xmlui/handle/915/22351>.
- Rodríguez-Carvajal, Juan (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." In: *Physica B: Condensed Matter* 192.1, pp. 55–69. ISSN: 0921-4526. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390108I>.
- Ruben, Snellings et al. (2010). "Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks." In: *Geologica Belgica [En ligne]* 13.3, pp. 183–196. DOI: [10.1154/1.2135315](https://doi.org/10.1154/1.2135315). URL: <https://popups.uliege.be/1374-8505/index.php?id=2923>.
- Sabalisk, N. P. et al. (2014). "Effect of pressure on  $La_2(WO_4)_3$  with a modulated scheelite-type structure." In: *Phys. Rev. B* 89 (17), p. 174112. DOI: [10.1103/PhysRevB.89.174112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174112). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.174112>.
- Sabalisk, Nanci Prado et al. (2021). "Role of rare earth sites and vacancies in the anomalous compression of modulated scheelite tungstates  $RE_2(WO_4)_3$ ." In: *Phys. Rev. Materials* 5 (12), p. 123601. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.5.123601](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.123601). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.5.123601>.
- Sarin, Pankaj et al. (2014). "High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates ( $LnNbO_4$ )." In: *Journal of the American Ceramic Society* 97.10, pp. 3307–3319. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13095>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.13095>. URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.13095>.
- Sawaguchi, E. and L. E. Cross (1973). "Spontaneous polarization of  $Gd_2(MoO_4)_3$ ." In: *Journal of Applied Physics* 44.6, pp. 2541–2544. DOI: [10.1063/1.1662610](https://doi.org/10.1063/1.1662610). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1662610>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1662610>.
- Schulze, G. (1963). "F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals. 402 S. Oxford/London/New York/Paris 1962. Pergamon Press. Preis geb. 84 s. net." In: *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 43.10-11, pp. 512–512. DOI: <https://doi.org/10.1002/zamm.19630431016>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/zamm.19630431016>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zamm.19630431016>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

231 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Scott, J F (2007). "Ferroelectrics go bananas." In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.2, p. 021001. DOI: [10.1088/0953-8984/20/02/021001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001>.
- Seeta Rama Raju, G. et al. (2013). "PEGylated  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Mesoporous Flowers: Synthesis, Characterization, and Biological Application." In: *Crystal Growth and Design* 13.9, pp. 4051-4058. DOI: [10.1021/cg400893h](https://doi.org/10.1021/cg400893h). eprint: <https://doi.org/10.1021/cg400893h>. URL: <https://doi.org/10.1021/cg400893h>.
- Serghiou, George C. and William S. Hammack (1993). "Pressure-induced amorphization of wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) at room temperature." In: *The Journal of Chemical Physics* 98.12, pp. 9830-9834. DOI: [10.1063/1.464361](https://doi.org/10.1063/1.464361). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.464361>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.464361>.
- Servicio de Análisis Térmico (2022). URL: <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/analisis-termico/>.
- Servicio de Microscopía Electrónica (2022). URL: <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/microscopia-electronica/>.
- Servicio Integrado de Rayos X (SIDIX) (2022). URL: <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios/difraccion-rx/>.
- Sethi, Jamuna, Siddhartha Das, and Karabi Das (2019). "Study on thermal and mechanical properties of yttrium tungstate-aluminium nitride reinforced aluminium matrix hybrid composites." In: *Journal of Alloys and Compounds* 774, pp. 848-855. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.017>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818336818>.
- Sharma, Surinder M. and S.K. Sikka (1996). "Pressure induced amorphization of materials." In: *Progress in Materials Science* 40.1, pp. 1-77. ISSN: 0079-6425. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(95\)00006-2](https://doi.org/10.1016/0079-6425(95)00006-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079642595000062>.
- Sharp, Ian D. et al. (2017). "Bismuth Vanadate as a Platform for Accelerating Discovery and Development of Complex Transition-Metal Oxide Photoanodes." In: *ACS Energy Letters* 2.1, pp. 139-150. DOI: [10.1021/acscenergylett.6b00586](https://doi.org/10.1021/acscenergylett.6b00586). eprint: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.6b00586>. URL: <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.6b00586>.
- Shen, Jie, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan (2008). "Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications." In: *Dalton Trans.* (42), pp. 5687-5697. DOI: [10.1039/B805306E](https://doi.org/10.1039/B805306E). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B805306E>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

232 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 201

- Shmurak, S. Z. et al. (2019). "Spectral and Structural Characteristics of Molybdates ( $Lu_{1-x}Eu_x$ ) $2(MoO_4)_3$ ." In: *Physics of the Solid State* 61.4, pp. 632-641. ISSN: 1090-6460. DOI: [10.1134/S1063783419040280](https://doi.org/10.1134/S1063783419040280).
- Shmyt'ko, I. M. et al. (2007). "Structural aspects of solid-state amorphization in  $Eu_2(MoO_4)_3$  single crystals." In: *Physics of the Solid State* 49.5, pp. 941-948. ISSN: 1090-6460. DOI: [10.1134/S106378340705023X](https://doi.org/10.1134/S106378340705023X). URL: <https://doi.org/10.1134/S106378340705023X>.
- Smets, B.M.J. (1987). "Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting." In: *Materials Chemistry and Physics* 16.3, pp. 283-299. ISSN: 0254-0584. DOI: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90103-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058487901039>.
- Stokes, Harold T. and Dorian M. Hatch (2002). "Procedure for obtaining microscopic mechanisms of reconstructive phase transitions in crystalline solids." In: *Phys. Rev. B* 65 (14), p. 144114. DOI: [10.1103/PhysRevB.65.144114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144114). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.144114>.
- Sumithra, S. and A.M. Umarji (2004). "Role of crystal structure on the thermal expansion of  $Ln_2W_3O_{12}$  ( $Ln = La, Nd, Dy, Y, Er$  and  $Yb$ )." In: *Solid State Sciences* 6.12, pp. 1313-1319. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.023>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255804002353>.
- Sun, Congting and Dongfeng Xue (2019). "Perspectives of multiscale rare earth crystal materials." In: *CrystEngComm* 21 (12), pp. 1838-1852. DOI: [10.1039/C8CE02199F](https://doi.org/10.1039/C8CE02199F). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CE02199F>.
- Sun, Si-Yuan et al. (2021). "Synthesis of  $ER^{3+}$  doped  $KNbO_3$  nanocrystals and nanoceramics with outstanding up-conversion luminescence behaviors." In: *Journal of Alloys and Compounds* 854, p. 156738. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156738>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820331029>.
- Suzuki, Ikuo and Yoshihiro Ishibashi (1987). "Phenomenological Considerations of the Electric Field Induced Transitions in Improper Ferroelectrics and Ferroelastics. III. Application to  $Gd_2(MoO_4)_3$ ." In: *Journal of the Physical Society of Japan* 56.2, pp. 596-602. DOI: [10.1143/JPSJ.56.596](https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.596). eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.596>. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.596>.
- Syamaprasad, U. and C.P.G. Vallabhan (1980). "D.C. electrical conductivity in  $LiNH_4SO_4$ ." In: *Solid State Communications* 34.11, pp. 899-903. ISSN: 0038-1098. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90121-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90121-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109880901210>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

233 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Tang, Ruofei et al. (2019). "Temperature-induced phase transition, luminescence and magnetic properties of  $Eu_2(MoO_4)_3$  microcrystal red phosphors." In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30.8, pp. 7347–7358. ISSN: 1573-482X. DOI: [10.1007/s10854-019-01047-z](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01047-z). URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01047-z>.
- Templeton, D. H. and A. Zalkin (1963). "Crystal structure of europium tungstate." In: *Acta Crystallographica* 16.8, pp. 762–766. DOI: [10.1107/S0365110X63001985](https://doi.org/10.1107/S0365110X63001985). URL: <https://doi.org/10.1107/S0365110X63001985>.
- Thompson, P., D. E. Cox, and J. B. Hastings (1987). "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $Al_2O_3$ ." In: *Journal of Applied Crystallography* 20.2, pp. 79–83. DOI: [10.1107/S0021889887087090](https://doi.org/10.1107/S0021889887087090). URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.
- Tian, Yue et al. (2011). "Concentration-dependent luminescence and energy transfer of flower-like  $Y_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$  phosphor." In: *Journal of Alloys and Compounds* 509.20, pp. 6096–6101. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.034>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811006049>.
- Tolédano, J C and P Tolédano (1987). *The Landau Theory of Phase Transitions*. WORLD SCIENTIFIC. DOI: [10.1142/0215](https://doi.org/10.1142/0215). eprint: <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/0215>. URL: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/0215>.
- Tsukada, Yuta, Tsuyoshi Honma, and Takayuki Komatsu (2009). "Self-organized periodic domain structure for second harmonic generations in ferroelastic  $\beta'$ - $(Sm, Gd)_2(MoO_4)_3$  crystal lines on glass surfaces." In: *Applied Physics Letters* 94.4, p. 041915. DOI: [10.1063/1.3076080](https://doi.org/10.1063/1.3076080). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3076080>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3076080>.
- Varga, Tamas et al. (2007). "Thermochemistry of  $A_2M_3O_{12}$  negative thermal expansion materials." In: *Journal of Materials Research* 22.9, pp. 2512–2521. ISSN: 2044-5326. DOI: [10.1557/jmr.2007.0311](https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0311). URL: <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0311>.
- Varghese, Emin et al. (2020). "Temperature-induced crystallinity and vibrational properties in samarium orthovanadate." In: *Phys. Rev. B* 101 (17), p. 174112. DOI: [10.1103/PhysRevB.101.174112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.174112). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.174112>.
- Wakamatsu, Toru et al. (2017). "Improper ferroelectrics as high-efficiency energy conversion materials." In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 11.5, p. 1700009. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.201700009>. eprint: <https://onlinelibrary>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

234 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía 203

- [wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.201700009](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.201700009). URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201700009>.
- Wan, Jing et al. (2010). "Energy transfer and colorimetric properties of  $Eu^{3+}/Dy^{3+}$  co-doped  $Gd_2(MoO_4)_3$  phosphors." In: *Journal of Alloys and Compounds* 496.1, pp. 331–334. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810002082>.
- Wang, Bo et al. (2018). "Efficiently enhanced photoluminescence in  $Eu^{3+}$ -doped  $Lu_2(MoO_4)_3$  by  $Gd^{3+}$  substituting." In: *Materials Research Bulletin* 100, pp. 97–101. ISSN: 0025-5408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.004>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540817334232>.
- Wang, Sea-Fue et al. (2009). "Structural Characterization and Luminescent Properties of a Red Phosphor Series:  $Y_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $x=0.4-2.0$ )." In: *Journal of the American Ceramic Society* 92.8, pp. 1732–1738. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03118.x>. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2009.03118.x>. URL: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2009.03118.x>.
- Wang, Zhengliang et al. (2006). "Red-light-emitting diodes fabricated by near-ultraviolet InGaN chips with molybdate phosphors." In: *Applied Physics Letters* 89.7, p. 071921. DOI: [10.1063/1.2335579](https://doi.org/10.1063/1.2335579). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2335579>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2335579>.
- Whatmore, Roger W. et al. (2021). "100 years of ferroelectricity-A celebration." In: *APL Materials* 9.7, p. 070401. DOI: [10.1063/5.0059208](https://doi.org/10.1063/5.0059208). eprint: <https://doi.org/10.1063/5.0059208>. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0059208>.
- Xu, Lin et al. (2010). "Various self-assembled three-dimensional hierarchical architectures of  $La_2(MoO_4)_3$ : controlled synthesis, growth mechanisms, luminescence properties and adsorption activities." In: *Nanoscale* 2 (6), pp. 995–1005. DOI: [10.1039/B9NR00392D](https://doi.org/10.1039/B9NR00392D). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B9NR00392D>.
- Xu, Min et al. (2009). "Growth and characterization of ferroelectric  $Tb_2(MoO_4)_3$  crystal." In: *Journal of Rare Earths* 27.2, pp. 192–195. ISSN: 1002-0721. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60218-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60218-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072108602185>.
- Xue, J. S., Mark R. Antonio, and L. Soderholm (1995). "Polymorphs of  $Ln_2MoO_6$ : A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of  $La_2MoO_6$  and  $Tb_2MoO_6$ ." In: *Chemistry of Materials* 7.2, pp. 333–340. DOI: [10.1021/cm00050a015](https://doi.org/10.1021/cm00050a015). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm00050a015>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm00050a015>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

235 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

- Yang, Hongcheng et al. (2021). "The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams." In: *Journal of Advanced Ceramics* 10.5, pp. 885–932. ISSN: 2227-8508. DOI: [10.1007/s40145-021-0528-4](https://doi.org/10.1007/s40145-021-0528-4). URL: <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0528-4>.
- Yi, Guangshun et al. (2002). "Synthesis and Characterization of High-Efficiency Nanocrystal Up-Conversion Phosphors: Ytterbium and Erbium Codoped Lanthanum Molybdate." In: *Chemistry of Materials* 14.7, pp. 2910–2914. DOI: [10.1021/cm0115416](https://doi.org/10.1021/cm0115416). eprint: <https://doi.org/10.1021/cm0115416>. URL: <https://doi.org/10.1021/cm0115416>.
- Young, R.A. and R.A. Young (1995). *The Rietveld Method*. IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press. ISBN: 9780198559122. URL: <https://books.google.es/books?id=k4EvAQAAIAAJ>.
- Yu, D. H. et al. (2017). "Understanding the Unusual Response to High Pressure in  $KBe_2BO_3F_2$ ." In: *Scientific Reports* 7.1, p. 4027. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-017-04323-2](https://doi.org/10.1038/s41598-017-04323-2). URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04323-2>.
- Zalkin, Allan and David H. Templeton (1964). "X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure." In: *The Journal of Chemical Physics* 40.2, pp. 501–504. DOI: [10.1063/1.1725143](https://doi.org/10.1063/1.1725143). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1725143>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1725143>.
- Zaoui, A. and W. Sekkal (2002). "Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study." In: *Phys. Rev. B* 66 (17), p. 174106. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.174106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174106). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.174106>.
- Zhang, Min et al. (2021). "Synthesis, luminescent properties, and thermal stabilities of  $Gd_{2(1-x)}Eu_{2x}(Mo_yW_{1-y}O_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) solid solution phosphors." In: *Solid State Sciences* 120, p. 106710. ISSN: 1293-2558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106710>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255821001783>.
- Zhang, Ning et al. (2016). "Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped  $BiFeO_3$  nanoparticles and mechanism insight." In: *Scientific Reports* 6.1, p. 26467. ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/srep26467](https://doi.org/10.1038/srep26467). URL: <https://doi.org/10.1038/srep26467>.
- Zharikov, E. V., C. Zaldo, and F. Díaz (2009). "Double Tungstate and Molybdate Crystals for Laser and Nonlinear Optical Applications." In: *MRS Bulletin* 34.4, pp. 271–276. ISSN: 1938-1425. DOI: [10.1557/mrs2009.78](https://doi.org/10.1557/mrs2009.78). URL: <https://doi.org/10.1557/mrs2009.78>.
- Zheng, Bingzhu et al. (2022). "Rare-Earth Doping in Nanostructured Inorganic Materials." In: *Chemical Reviews* 122.6. PMID: 34989556, pp. 5519–5603. DOI: [10.1021/acs.chemrev.1c00644](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00644). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00644>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00644>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

236 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Bibliografía

205

- Zhou, You and Bing Yan (2013). " $RE_2(MO_4)_3:Ln^{3+}$  (RE = Y, La, Gd, Lu; M = W, Mo; Ln = Eu, Sm, Dy) microcrystals: controlled synthesis, microstructure and tunable luminescence." In: *CrystEngComm* 15 (28), pp. 5694–5702. DOI: [10.1039/C3CE40495A](https://doi.org/10.1039/C3CE40495A). URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CE40495A>.
- Zou, Hua et al. (2020). "Simultaneous Enhancement and Modulation of Upconversion by Thermal Stimulation in  $Sc_2Mo_3O_{12}$  Crystals." In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.8. PMID: 32155333, pp. 3020–3024. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.0c00628](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00628). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00628>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00628>.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

237 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

238 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

# Anexo A

## Tablas

Tabla A2.1: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Nd_2Mo_3O_{12}$  correspondiente al 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_w$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$					
Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)	
RT	21.3	24.3	6.52	13.8*					
$Nd_2O_3$	3.8298(3)	3.8298(3)	5.9980(6)	90	90	120	0.02	0.02	
$MoO_3$	13.8520(2)	3.6964(4)	3.9611(4)	90	90	90	0.02	0.01	
673	17.7	21.9	6.93	10					
$Nd_2O_3$	3.8465(7)	3.8465(7)	6.0377(1)	90	90	120	0.01	0.02	
$MoO_3$	14.1235(3)	3.6965(1)	3.9808(1)	90	90	90	0.02	0.03	
723	19.8	23.1	7.43	9.65*					
$Nd_2O_3$	3.8483(8)	3.8483(8)	6.0431(1)	90	90	120	0.02	0.01	
$MoO_3$	14.1698(4)	3.6958(1)	3.9835(1)	90	90	90	0.03	0.03	
763	14.6	16.2	7.79	4.35					
$Nd_2O_3$	3.8491(7)	3.8491(7)	6.0494(1)	90	90	120	0.09	0.16	
$MoO_3$	14.2152(3)	3.6934(1)	3.9863(8)	90	90	90	0.12	0.18	
$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.4917(6)	14.8605(5)	14.6475(4)	90	105.688(2)	90	1.43	3.66	
784	17.4	19.1	8.46	5.09					
$Nd_2O_3$	3.8487(9)	3.8487(9)	6.049(2)	90	90	120	0.24	0.86	
$MoO_3$	14.2241(5)	3.6925(2)	3.9855(1)	90	90	90	0.21	0.90	
$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.476(1)	14.8710(7)	14.6462(6)	90	105.611(4)	90	2.35	7.04	
814	19.2	21.3	9.05	5.53					
$Nd_2O_3$	3.8503(1)	3.8503(1)	6.0519(3)	90	90	120	0.18	0.29	
$MoO_3$	14.2477(7)	3.6913(2)	3.9864(2)	90	90	90	0.22	0.85	
$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.449(1)	14.9269(7)	14.6462(7)	90	105.860(4)	90	2.84	8.05	
825	15.2	17.2	9.25	3.47					
$Nd_2O_3$	3.8519(1)	3.8519(1)	6.0488(2)	90	90	120	0.15	0.09	
$MoO_3$	14.2726(8)	3.6918(3)	3.9863(2)	90	90	90	0.60	1.36	
$Nd_2Mo_4O_{15}(I)$	7.3703(4)	7.5421(3)	11.7516(4)	89.030(3)	83.778(4)	84.334(3)	0.95	2.54	
$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.474(1)	14.9567(8)	14.8225(8)	90	107.689(6)	90	2.45	5.76	
845	14.2	16.1	9.68	2.78					
$Nd_2O_3$	3.8522(7)	3.8522(7)	6.0570(3)	90	90	120	0.05	0.15	
$MoO_3$	14.2646(9)	3.6949(4)	3.9889(2)	90	90	90	0.39	0.80	
$Nd_2Mo_4O_{15}(I)$	7.3675(2)	7.5390(3)	11.7531(3)	89.062(3)	83.847(3)	84.264(3)	7.89	5.23	
$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.5164(8)	14.9405(6)	14.6737(5)	90	105.915(3)	90	8.37**	8.66**	
$Nd_2Mo_4O_{15}$	9.4462(3)	11.2296(3)	11.9151(3)	104.336(2)	109.411(2)	109.303(2)	4.12**	6.62**	
865	15.2	18.3	9.42	3.79					
$Nd_2O_3$	3.8532(7)	3.8532(7)	6.0546(4)	90	90	120	0.08	0.18	

207

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

239 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

208

ANEXO

MoO <sub>3</sub>	14.2718(9)	3.6949(2)	3.9896(2)	90	90	0.59	1.10
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (I)	7.3676(2)	7.5364(2)	11.7559(3)	89.070(2)	83.867(3)	84.272(3)	1.85 4.52**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5190(6)	14.9557(5)	14.6795(4)	90	105.962(2)	90	2.81 6.48**
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4480(3)	11.2439(5)	11.9110(3)	104.318(3)	109.413(2)	109.317(3)	2.69 5.53**
886	14.7	17.8	9.33	3.62			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8539(7)	3.8539(7)	6.0678(4)	90	90	120	0.05 0.14
MoO <sub>3</sub>	14.264(7)	3.6897(4)	3.9907(2)	90	90	90	1.02 2.42
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (I)	9.4429(3)	11.0967(3)	11.9346(3)	103.962(2)	109.213(2)	109.764(2)	3.30 6.56**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5316(6)	14.9493(4)	14.6781(4)	90	106.008(2)	90	4.01 8.79**
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4480(2)	11.2461(3)	11.9123(3)	104.333(2)	109.408(2)	109.304(2)	4.18 7.41
906	16.3	19.5	9.24	4.46			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8518(2)	3.8518(2)	6.0709(5)	90	90	120	0.41 0.49
MoO <sub>3</sub>	14.259(1)	3.6895(3)	3.9914(2)	90	90	90	0.90 3.54
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4456(4)	11.0650(4)	11.9308(4)	103.885(2)	109.342(3)	109.670(3)	0.51 8.63**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5320(6)	14.9502(4)	14.6800(4)	90	106.018(2)	90	3.01 7.79**
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.8798(4)	11.9291(2)	16.0173(4)	90	108.833(2)	90	3.05 7.54**
927	15.2	18.2	9.12	4			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8523(2)	3.8523(2)	6.0858(8)	90	90	120	0.192 0.488
MoO <sub>3</sub>	14.2683(8)	3.6876(4)	3.9924(2)	90	90	90	0.435 1.64
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4494(3)	11.0744(4)	11.9300(4)	103.888(2)	109.326(2)	109.6960(3)	2 5.02**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5316(6)	14.9654(4)	14.6745(5)	90	106.038(3)	90	2.3 3.3
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.8885(4)	11.9347(2)	16.0249(4)	90	108.824(2)	90	2.2900 6.1800
947	15.6	18.6	9.14	4.16			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8525(2)	3.8525(2)	6.1290(1)	90	90	120	0.30 0.49
MoO <sub>3</sub>	14.222(1)	3.6910(4)	3.9912(2)	90	90	90	0.51 1.15
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4440(3)	11.0725(3)	11.9384(4)	103.916(3)	109.363(3)	109.644(2)	2.90 7.59
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.533(7)	14.9667(4)	14.6679(6)	90	106.04(3)	90	4.75 11.30**
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.8919(4)	11.9365(3)	16.0300(4)	90	108.815(2)	90	3.00 8.23
967	14.7	17.8	9.04	3.88			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8535(2)	3.8535(2)	6.1299(6)	90	90	120	0.26 1.01
MoO <sub>3</sub>	14.2215(9)	3.6906(5)	3.9892(2)	90	90	90	1.49 3.80
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4434(3)	11.0747(3)	11.9381(4)	103.941(3)	109.365(3)	109.655(2)	4.01 10.40**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.53361(8)	14.9695(5)	14.6590(6)	90	106.101(4)	90	4.47 9.30**
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.8985(3)	11.9372(2)	16.030(4)	90	108.792(1)	90	2.22 8.28**
1008	13.7	16.7	9.04	3.4			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8545(3)	3.8545(3)	6.1302(8)	90	90	120	0.08 0.34
MoO <sub>3</sub>	14.225(1)	3.6920(7)	3.9877(4)	90	90	90	2.17 6.10
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4374(4)	11.0725(3)	11.9350(4)	103.919(3)	109.401(3)	109.636(3)	3.52 8.77**
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5386(7)	14.9787(5)	14.6517(3)	90	106.113(2)	90	3.39 12.40**
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.9120(3)	11.9204(3)	16.0307(2)2	90	108.874(2)	90	2.24 7.24
1049	13.1	15.4	9.21	2.78			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8520(5)	3.8512(5)	6.1343(8)	90	90	120	1.11 3.08
MoO <sub>3</sub>	14.212(2)	3.6952(4)	3.9876(3)	90	90	90	3.67 8.58**
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4361(3)	11.0686(3)	11.9389(3)	103.915(2)	109.378(2)	109.62(3)	1.92 4.49
Nd <sub>4</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	23.5293(9)	14.9791(5)	14.6546(6)	90	106.103(3)	90	2.70 6.61
LaMo - Nd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16.9247(2)	11.9098(2)	16.0366(2)	90	108.916(1)	90	1.21 4.00
1090	13.8	16.8	9.3	3.26			
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8528(6)	3.8528(6)	6.1381(9)	90	90	90	1.72 9.75**
MoO <sub>3</sub>	14.223(1)	3.6973(7)	3.9887(2)	90	90	90	0.48 2.02
Nd <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	9.4367(2)	11.0657(3)	11.9347(3)	103.907(2)	109.353(2)	109.628(2)	2.06 6.23

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

240 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Anexo 209

$Nd_4Mo_7O_{27}$	23.5283(7)	14.9777(5)	14.6559(5)	90	106.074(2)	90.0000	4.47	10.70**
$LaMo - Nd_2(MoO_4)_3$	16.9284(3)	11.9091(2)	16.0420(3)	90	108.931(2)	90.0000	1.30	4.74
$1130$	18	23	9.54	5.81				
$Nd_2O_3$	3.8471(5)	3.8471(5)	6.1138(7)	90	90	120	0.675	1.3
$Nd_2Mo_4O_{15}$	9.4359(2)	11.0607(3)	11.9335(3)	103.903(3)	109.402(2)	109.590(2)	1.63	4.67
$LaMo - Nd_2(MoO_4)_3$	16.9204(3)	11.8977(3)	16.0373(4)	90	108.907(2)	90	1.15	4.29
$\beta - Nd_2(MoO_4)_3$	7.5324(4)	7.5324(4)	10.8151(6)	90	90	90	1.32	3.48
$1173$	19.1	23.4	9.47	6.08				
$Nd_2O_3$	3.8397(3)	3.8397(3)	6.1171(5)	90	90	120	0.30	0.75
$Nd_2Mo_4O_{15}$	9.4336(3)	11.0511(4)	11.9379(3)	103.904(3)	109.418(2)	109.555(2)	2.77	5.82
$LaMo - Nd_2(MoO_4)_3$	16.8995(5)	11.9018(3)	16.0417(4)	90	108.941(3)	90	1.90	5.47
$\beta - Nd_2(MoO_4)_3$	7.5147(8)	7.5147(8)	10.8330(2)	90	90	90	0.31	0.41

\* Valores demasiado altos de  $R_p$ ,  $R_w$ ,  $R_{exp}$  y  $\chi^2$  debido a que se han utilizado pocos parámetros para modelar el perfil en picos bien definidos.

\*\* Valores no muy buenos de  $R_B$  y  $R_F$  para las fases minoritarias.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

241 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla A2.2: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Sm_2Mo_3O_{12}$  correspondiente al 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
<b>Fase</b>	<b>a(Å)</b>	<b>b(Å)</b>	<b>c(Å)</b>	<b><math>\alpha</math>(°)</b>	<b><math>\beta</math>(°)</b>	<b><math>\gamma</math>(°)</b>	<b><math>R_B</math>(%)</b>	<b><math>R_F</math>(%)</b>	
RT	16.7	18.9	7.54	6.30					
$Sm_2O_3$	10.9301(2)	10.9301(2)	10.9301(2)	90	90	90	0.001	0.001	
$MoO_3$	13.8508(5)	3.6955(1)	3.9598(2)	90	90	90	0.001	0.001	
763	16.2	20.9	8.36	6.23					
$Sm_2O_3$	10.893(2)	10.893(2)	10.893(2)	90	90	90	0.16	0.15	
$MoO_3$	14.203(2)	3.6907(3)	3.98271(4)	90	90	90	0.04	0.06	
$Sm_4Mo_7O_{27}$	23.233(2)	14.766(1)	14.500(1)	90	105.134(5)	90	0.22	0.78	
823	11.2	13.0	7.48	3.04					
$Sm_2O_3$	10.8918(8)	10.8918(8)	10.8918(8)	90	90	90	0.11	0.06	
$MoO_3$	14.230(3)	3.6891(3)	3.9861(8)	90	90	90	0.07	0.09	
$Sm_4Mo_7O_{27}$	23.24(1)	14.7398(7)	14.50034(9)	90	105.219(4)	90	0.15	0.17	
$Sm_2Mo_4O_{15}(I)$	7.4127(1)	7.4796(7)	11.686(1)	88.997(7)	84.034(8)	84.029(7)	0.20	0.35	
845									
$Sm_2O_3$	10.8951(7)	10.8951(7)	10.8951(7)	90	90	90	0.165	0.122	
$MoO_3$	14.266(6)	3.6981(6)	3.985(1)	90	90	90	0.545	0.364	
$Sm_4Mo_7O_{27}$	23.258(1)	14.778(1)	14.506(1)	90	105.174(5)	90	0.263	0.369	
$Sm_2Mo_4O_{15}(I)$	7.4079(7)	7.5035(4)	11.6932(9)	88.994(7)	84.034(7)	84.014(7)	0.311	0.251	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.4862(4)	10.9656(4)	11.5532(4)	104.071(1)	109.906(4)	109.091(1)	0.192	0.150	
886	11.9	15.3	7.00	4.76					
$Sm_2O_3$	10.8460(8)	10.8460(8)	10.8460(8)	90	90	90	0.160	0.228	
$MoO_3$	14.183(3)	3.679(1)	3.998(2)	90	90	90	0.252	0.245	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.4965(2)	10.9830(4)	11.5536(3)	104.072(6)	109.898(4)	109.139(4)	0.174	0.270	
$Sm_4Mo_7O_{27}$	23.917(2)	14.834(1)	14.277(1)	90	104.790(7)	90	0.433	1.46	
927	17.3	21.3	11.52	3.43					
$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$	7.4811(3)	11.6696(4)	11.6719(5)	90	109.287(5)	90	0.02	0.06	
$Sm_2O_3$	10.830(1)	10.830(1)	10.830(1)	90	90	90	0.06	0.04	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.4881(3)	10.9487(4)	11.5399(3)	103.997(3)	109.985(3)	109.140(3)	0.02	0.04	
948	14.4	19.6	6.84	8.22					
$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$	7.5136(6)	11.7070(9)	11.807(1)	90	109.23(1)	90	0.09	0.122	
$Sm_2O_3$	10.8713(7)	10.8713(7)	10.8713(7)	90	90	90	0.04	0.108	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.5241(7)	11.0100(7)	11.575(1)	103.916(4)	109.951(4)	109.251(4)	0.12	0.103	
1009	13.4	17.2	7.02	5.96					
$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$	7.5094(5)	11.7109(7)	11.808(2)	90	109.31(1)	90	0.09	0.612	
$Sm_2O_3$	10.8662(7)	10.8662(7)	10.8662(7)	90	90	90	0.03	0.150	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.5193(9)	11.0136(8)	11.5544(1)	103.81(7)	110.028(8)	109.305(5)	0.216	0.403	
1050	18.9	21.7	8.41	6.67					
$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$	7.4827(6)	11.6901(7)	11.804(1)	90	109.71(1)	90	0.195	1.60	
$Sm_2O_3$	10.849(1)	10.849(1)	10.849(1)	90	90	90	1.10	1.32	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.3683(7)	10.926(1)	11.451(1)	104.899(7)	109.218(5)	108.368(4)	0.304	2.02	
1090	21.3	23.2	8.83	6.89					
$\alpha - Sm_2(MoO_4)_3$	7.5011(6)	11.7102(9)	11.783(2)	90	109.39(2)	90	0.254	0.850	
$Sm_2O_3$	10.858(8)	10.858(8)	10.858(8)	90	90	90	0.157	0.172	
$Sm_2Mo_4O_{15}$	9.3773(8)	10.945(1)	11.455(1)	104.995(8)	109.147(5)	108.322(5)	2.19	3.72	
1130	14.6	14.4	7.93	3.30					
$\beta - Sm_2(MoO_4)_3$	7.4699(2)	7.4699(2)	10.7585(4)	90	90	90	0.00	0.00	
1173	15.5	15.7	8.05	3.83					

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 07/03/2023 12:31:11
--	----------------------------

Anexo

211

$\beta - Sm_2(MoO_4)_3$  7.4707(3) 7.4707(3) 10.75812(4) 90 90 90 0.00 0.00

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

243 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

243 / 264

Tabla A2.3: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Eu_2Mo_3O_{12}$  correspondiente al 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
<i>Fase</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)						
<i>RT</i>	18.3	18.9	7.31	6.72					
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.8693(1)	10.8693(1)	10.8693(1)	90	90	90	0.001	0.001	
<i>MoO<sub>3</sub></i>	13.8589(7)	3.6973(1)	3.9622(1)	90	90	90	0.001	0.001	
<i>763</i>	16	19.2	7.36	6.78					
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.8401(2)	10.8401(2)	10.8401(2)	90	90	90	0.21	0.12	
<i>MoO<sub>3</sub></i>	14.173(3)	3.6881(3)	3.97878(6)	90	90	90	0.08	0.06	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.165(3)	14.711(1)	14.419(1)	90	105.19(6)	90	0.14	0.18	
<i>845</i>	5.42	8.24	4.55	3.29					
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.8796(7)	10.8796(7)	10.8796(7)	90	90	90	0.09	0.11	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.409(2)	14.7641(8)	14.532(1)	90	105.93(7)	90	0.17	0.46	
<i>MoO<sub>3</sub></i>	14.2991(8)	3.711(1)	3.9893(6)	90	90	90	0.28	0.54	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.4283(8)	10.925(1)	11.485(2)	104.619(6)	109.206(5)	108.908(5)	14.80	3.38	
<i>886</i>	9.13	11.1	7.41	2.26					
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.5276(5)	11.6515(4)	11.786(1)	90	109.218(4)	90	0.09	0.17	
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.8949(3)	10.8949(3)	10.8949(3)	90	90	90	0.09	0.06	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.3019(9)	14.7305(7)	14.4610(5)	90	106.059(3)	90	0.15	0.58	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.4561(5)	10.9435(6)	11.532(1)	104.057(6)	109.797(7)	109.155(4)	0.21	0.28	
<i>927</i>	10.9	13.7	6.98	3.87					
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.575(1)	11.583(1)	11.760(2)	90	109.11(1)	90	0.10	0.24	
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.9237(9)	10.9237(9)	10.9237(9)	90	90	90	0.55	0.853	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.317(2)	14.7876(8)	14.4745(6)	90	106.311(6)	90	0.21	1.00	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.4615(3)	10.9240(6)	11.5448(9)	103.849(5)	110.062(6)	109.119(5)	0.16	0.30	
<i>948</i>	10.9	14.3	6.82	4.38					
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.517(1)	11.5969(7)	11.715(1)	90	109.04(1)	90	0.25	0.30	
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.8775(4)	10.8775(4)	10.8775(4)	90	90	90	0.08	0.05	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.290(2)	14.811(1)	14.47645(7)	90	106.248(7)	90	0.30	1.39	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.4557(5)	10.9279(7)	11.538(1)	103.857(9)	110.005(8)	109.144(6)	0.34	0.58	
<i>1009</i>	12.1	15.5	6.83	5.14					
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.4970(2)	11.6718(3)	11.7262(7)	90	108.63(1)	90	0.19	0.55	
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.783(2)	10.783(2)	10.783(2)	90	90	90	0.22	0.67	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.310(2)	14.803(2)	14.462(2)	90	106.559(7)	90	0.83	1.49	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.459(1)	10.896(1)	11.552(2)	103.75(2)	110.24(1)	108.98(1)	1.38	1.82	
<i>1050</i>	14.3	18.9	7.51	6.35					
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.5023(5)	11.6815(7)	11.72578(7)	90	108.581(5)	90	0.05	0.26	
<i>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	10.788(4)	10.788(4)	10.788(4)	90	90	90	1.54	8.06	
<i>Eu<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub></i>	23.115(4)	14.901(2)	14.471(1)	90	106.77(1)	90	0.78	3.18	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.454(2)	10.906(1)	11.541(3)	103.79(1)	110.23(2)	109.06(1)	0.81	6.09	
<i>1090</i>	12.4	14.9	8	3.47					
$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$	7.4468(2)	7.4468(2)	10.7192(4)	90	90	90	0.03	0.03	
$\alpha - Eu_2(MoO_4)_3$	7.4985(3)	11.6911(3)	11.7266(3)	90	108.553(3)	90	0.07	0.14	
<i>Eu<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub></i>	9.4649(6)	10.9193(6)	11.4855(8)	103.8945(7)	109.063(7)	109.461(5)	0.22	1.24	
<i>1130</i>	15.4	17.4	7.22	5.81					
$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$	7.4478(3)	7.4478(3)	10.7217(5)	90	90	90	0.00	0.00	
<i>1173</i>	12	12.6	7.32	2.98					
$\beta - Eu_2(MoO_4)_3$	7.4498(2)	7.4498(2)	10.7228(3)	90	90	90	0.01	0.03	

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Anexo

213

Tabla A2.4: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Gd_2Mo_3O_{12}$  correspondiente al 1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
<i>Fase</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)						
RT	14.3	15.5	10.07	2.38					
$Gd_2O_3$	10.8162(6)	10.8162(6)	10.8162(6)	90	90	90	0.02	0.03	
$MoO_3$	13.859(1)	3.6981(2)	3.9628(3)	90	90	90	0.02	0.01	
763	14.2	17.0	10.67	2.53					
$Gd_2O_3$	10.8512(1)	10.8512(1)	10.8512(1)	90	90	90	0.01	0.01	
$MoO_3$	14.2043(5)	3.6913(1)	3.9845(4)	90	90	90	0.02	0.02	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.202(5)	14.705(4)	14.4108(4)	90	105.299(2)	90	0.21	0.41	
845	13.2	15.7	11.47	1.86					
$Gd_2O_3$	10.8634(2)	10.8634(2)	10.8634(2)	90	90	90	0.01	0.02	
$MoO_3$	14.295(1)	3.6916(4)	3.987(2)	90	90	90	0.06	0.07	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.2022(7)	14.7150(4)	14.4497(4)	90	105.491(4)	90	0.15	0.12	
886	13.9	17.911.12	2.58						
$Gd_2O_3$	10.86360(4)	10.86360(4)	10.86360(4)	90	90	90	0.12	0.09	
$Gd_2Mo_4O_{15}$	9.3463(5)	10.8721(8)	11.4715(7)	103.848(7)	109.467(6)	109.343(6)	0.26	0.56	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.195(1)	14.713(5)	14.4285(6)	90	105.338(5)	90	0.19	0.73	
927	17.3	21.3	11.52	3.43					
$Gd_2O_3$	10.8655(3)	10.8655(3)	10.8655(3)	90	90	90	0.24	0.02	
$Gd_2Mo_4O_{15}$	9.3586(6)	10.9615(9)	11.490(1)	104.775(9)	109.554(6)	108.298(8)	0.07	0.16	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.265(1)	14.694(1)	14.4406(6)	90	105.449(4)	90	0.11	0.14	
948	16.0	20.5	10.96	3.49					
$Gd_2O_3$	10.8641(8)	10.8641(8)	10.8641(8)	90	90	90	0.27	0.15	
$Gd_2Mo_4O_{15}$	9.3626(7)	10.964(1)	11.498(1)	104.77(1)	109.582(7)	108.289(8)	0.43	0.85	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.285(3)	14.705(2)	14.419(3)	90	105.44(1)	90	0.58	0.70	
$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$	7.4693(5)	11.608(1)	11.718(1)	90	109.13(1)	90	0.19	0.29	
1009	15.9	19.3	10.69	3.26					
$Gd_2O_3$	10.8662(5)	10.8662(5)	10.8662(5)	90	90	90	0.17	0.20	
$Gd_2Mo_4O_{15}$	9.369(2)	10.958(2)	11.4967(2)	104.79(2)	109.62(1)	108.30(1)	0.54	2.31	
$Gd_4Mo_7O_{27}$	23.298(6)	14.681(2)	14.408(3)	90	105.32(3)	90	0.76	2.73	
$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$	7.469(1)	11.617(1)	11.721(2)	90	109.24(2)	90	0.30	1.02	
1050	18.1	19.6	10.68	3.38					
$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$	7.4827(5)	11.6385(7)	11.6927(6)	90	108.659(3)	90	0.01	0.01	
1090	15.9	18.9	9.93	3.64					
$\alpha - Gd_2(MoO_4)_3$	7.486(2)	11.644(2)	11.664(2)	90	108.45(2)	90	0.49	0.36	
$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$	7.4233(3)	7.4233(3)	10.6897(5)	90	90	90	0.02	0.01	
1130	14.7	17.0	10.04	2.86					
$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$	7.4248(3)	7.4248(3)	10.6905(4)	90	90	90	0.31	0.18	
1173	16.5	19.0	10.11	3.53					
$\beta - Gd_2(MoO_4)_3$	7.4259(3)	7.4259(3)	10.6899(5)	90	90	90	0.01	0.001	

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

245 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla A2.5: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Nd_2Mo_3O_{12}$  correspondiente a los siguientes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{\omega p}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$			
Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)	
1173	13.3	14.3	5.67	6.33			
$\beta$ (°)	7.5235(2)	7.5235(2)	10.8462(4)		0.0617	0.2460	
LaMo	16.9469(14)	11.9542(4)	15.9578(5)	108.739(6)	3.073	5.735	
1009	11.4	11.9	6.59	3.26			
LaMo	16.9195(5)	11.8966(3)	15.9433(4)	108.554(2)	0.1010	0.1520	
927	13	14.6	6.53	5.02			
$\beta$ (°)	16.9046(6)	11.8749(4)	15.9313(5)	108.564(3)	0.1180	0.1240	

Tabla A2.6: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Sm_2Mo_3O_{12}$  correspondiente a los siguientes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{\omega p}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$			
Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)	
1090	14.8	14.5	8.17	3.15			
$\beta$ (°)	7.4678(2)	7.4678(2)	10.7571(4)	90	0.0024	0.0014	
1009	17.1	17.3	8.71	3.94			
$\alpha$ (°)	7.5333(7)	11.745(1)	11.825(2)	108.739(3)	0.0509	0.0989	
$\beta$ (°)	7.488(1)	7.488(1)	10.799(2)	90	0.0161	0.0214	
895	15.7	15.9	8.83	3.25			
$\alpha$ (°)	7.5141(3)	11.7032(5)	11.7692(7)	108.681(3)	0.0986	0.0881	
845	16.6	16.9	8.78	3.71			
$\alpha$ (°)	7.5093(4)	11.6805(6)	11.7559(7)	108.651(3)	0.0669	0.0732	
948	16.3	16.4	8.9	3.4			
$\alpha$ (°)	7.5145(4)	11.7031(6)	11.7700(7)	108.659(3)	0.1530	0.2690	
1009	18.3	17.1	8.91	3.69			
$\alpha$ (°)	7.5186(3)	11.7222(5)	11.7624(6)	108.538(2)	0.1940	0.3140	
1090	14.7	14	8.88	2.49			
$\alpha$ (°)	7.5250(3)	11.7465(4)	11.7885(5)	108.671(3)	0.0881	0.2450	
1173	12.9	13	7.47	3.03			
$\beta$ (°)	7.4719(2)	7.4719(2)	10.7586(3)	90	0.0002	0.0001	
RT	8.52	13	4.64	7.85			
$\beta'$	10.4762(5)	10.4782(6)	10.7862(5)	90	0.0216	0.0309	
845	14.3	14.6	7.38	3.91			
$\beta$ (°)	7.4611(2)	7.4611(2)	10.7559(4)	90	0.0669	0.0732	
927	19.7	20.4	8.87	5.29			
$\alpha$ (°)	7.4822(9)	11.668(2)	11.636(2)	108.317(5)	0.1580	3.1600	
$\beta$ (°)	7.419(2)	7.419(2)	10.694(2)	90	0.4910	2.5300	
RT	11.9	17.1	4.92	12.1			
$\alpha$ (°)	7.526(1)	11.527(1)	11.604(2)	109.11(1)	0.0775	0.183	

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

246 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Tabla A2.7: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Eu_2Mo_3O_{12}$  correspondiente a los siguientes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

T (K)	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$\chi^2$	$\beta()$	$R_B(\%)$	$R_F(\%)$
<b>Fase</b>	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$				
1090	15.2	18.6	7.38	6.38			
$\beta()$	7.4463(3)	7.4463(3)	10.7218(5)	90	0.0183	0.0183	
1009	15.3	18.7	7.37	6.46			
$\beta()$	7.4435(3)	7.4435(3)	10.7205(5)	90	0.0009	0.0005	
948	15.1	18.6	7.39	6.37			
$\beta()$	7.4403(3)	7.4403(3)	10.7201(5)	90	0.0120	0.0120	
845	15.4	19.4	7.39	6.92			
$\beta()$	7.4375(3)	7.4375(3)	10.7182(5)	90	0.0059	0.0030	
948	15	18.2	7.47	5.92			
$\beta()$	7.4403(3)	7.4403(3)	10.7195(5)	90	0.0016	0.0010	
1009	15.9	19.5	7.56	6.64			
$\beta()$	7.4434(3)	7.4434(3)	10.7203(5)	90	0.0082	0.0078	
1090	15.3	18.1	7.69	5.53			
$\beta()$	7.4465(3)	7.4465(3)	10.7212(5)	90	0.0137	0.0079	
1173	13.6	14.1	7.62	3.44			
$\beta()$	7.4496(2)	7.4496(2)	10.7223(4)	90	0.0186	0.0158	
RT	17	16.9	11.21	2.27			
$\beta()$	10.4638(5)	10.4288(5)	10.7448(5)	90	0.0914	0.1020	
723	19.8	19.7	10.72	3.38			
$\beta()$	7.4326(3)	7.4326(3)	10.7184(5)	90	0.0034	0.0026	
823	18.7	19.1	10.76	3.15			
$\beta()$	7.4364(3)	7.4364(3)	10.7184(4)	90	0.0070	0.0061	
973	19.6	20.1	11.05	3.32			
$\beta()$	7.4418(4)	7.4418(4)	10.7206(5)	90	0.0054	0.0045	
RT	16	19	9.6	3.91			
$\alpha()$	7.5666(4)	11.4834(6)	11.5263(6)	109.279(4)	0.0705	0.0781	
763	14.4	16.1	10.08	2.55			
$\alpha()$	7.4952(3)	11.5985(6)	11.6831(5)	108.648(3)	0.1270	0.1030	
1173	16	17.9	10.52	2.9			
$\beta()$	7.4515(3)	7.4515(3)	10.7231(5)	90	0.0479	0.0383	
$\alpha()$	7.550(1)	11.639(4)	11.757(2)	109.179(9)	26.3	8.26	
1090	17.6	19.9	10.67	3.49			
$\beta()$	7.4471(4)	7.4471(4)	10.7218(6)	90	0.1390	0.4770	
$\alpha()$	7.5122(8)	11.694(1)	11.760(2)	109.03(1)	0.6430	1.0500	
1009	17.4	19.3	10.79	3.18			
$\beta()$	7.4446(4)	7.444(4)	10.7218(6)	90	0.0081	0.0049	
$\alpha()$	7.4948(6)	11.696(1)	11.733(1)	108.969(6)	0.1860	0.1600	
927	16.9	19.3	11.18	2.98			
$\beta()$	7.4415(4)	7.4415(4)	10.7208(7)	90	0.0280	0.0264	
$\alpha()$	7.4967(5)	11.675(1)	11.7198(8)	108.877(4)	0.7760	1.7700	
845	17.4	19.6	11.32	3.01			
$\beta()$	7.4387(4)	7.4387(4)	10.7210(7)	90	0.0677	0.0407	
$\alpha()$	7.4963(5)	11.640(1)	11.7080(9)	108.891(6)	0.3000	0.3180	
763	18.8	20.9	11.39	3.38			
$\beta()$	7.4365(5)	7.436(5)	10.7201(8)	90	0.0701	0.0495	

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

247 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 07/03/2023 12:31:11
--	----------------------------

$\alpha()$	7.4951(6)	11.613(2)	11.712(1)	108.876(6)	0.2670	0.5080
612	19.6	21.8	11.34	3.69		
$\beta()$	7.4334(5)	7.4334(5)	10.7195(8)	90	0.0138	0.0110
$\alpha()$	7.4904(6)	11.5933(9)	11.701(1)	108.818(6)	0.1980	0.1770
573	20.4	22.7	11.4	3.96		
$\beta()$	7.4309(6)	7.4309(6)	10.719(9)	90	0.0516	0.0536
$\alpha()$	7.4895(6)	11.563(1)	11.695(2)	108.807(7)	0.1710	0.1880
473	17.5	19	11.44	2.77		
$\beta()$	10.4935(8)	10.5028(8)	10.716(7)	90	0.2150	0.2810
$\alpha()$	7.5190(7)	11.5427(8)	11.649(1)	109.156(8)	0.3130	0.9300
373	20.9	24.2	11.39	4.51		
$\beta()$	10.475(1)	10.457(1)	10.7350(9)	90	0.3220	0.2580
$\alpha()$	7.603(1)	11.515(1)	11.653(2)	109.68(1)	0.1150	0.2080
RT	18.8	21.1	11.45	3.38		
$\beta()$	10.4627(9)	10.4312(8)	10.7374(8)	90	0.2340	0.2750
$\alpha()$	7.5813(9)	11.4914(9)	11.557(1)	109.339(9)	0.3700	0.2520

Tabla A2.8: Parámetros de celda y factores de acuerdo para la muestra de  $Gd_2Mo_3O_{12}$  correspondiente a los siguientes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

T (K)	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	$\chi^2$		
Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta()$	$R_B$ (%)	$R_F$ (%)
1090	16.9	19.1	10.17	3.53		
$\beta()$	7.4266(3)	7.4266(3)	10.6947(5)	90	0.1130	0.0775
1009	16.2	18.9	10.02	3.56		
$\beta()$	7.4213(3)	7.4213(3)	10.6930(5)	90	0.1480	0.0596
948	16.4	18.7	9.88	3.59		
$\beta()$	7.4166(3)	7.4166(3)	10.6918(5)	90	0.0096	0.1530
845	15.6	18.6	9.88	3.56		
$\beta()$	7.4124(3)	7.4124(3)	10.6909(5)	90	0.0022	0.0013
948	17.7	21.2	8.66	5.96	fase ferro	
$\beta()$	10.4252(7)	10.4198(5)	10.7156(5)	90	0.0196	0.0622

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHzyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

248 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Anexo B

### Tablas

Tabla B3.1: Presiones experimentales para diferentes series de volframatos de La-Nd

<i>XCALIBUR</i>	1ª Compresión (GPa)	1ª Descompresión (GPa)	2ª Compresión (GPa)	2ª Descompresión (GPa)	3ª Compresión (GPa)	3ª Descompresión (GPa)
<i>La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	1.42, 2.61, 3.84, 4.97, 5.95, 6.45, 7.29, 8.39, 11.40, 13.70, 15.30, 17.80	RT	0.20, 0.90, 1.55, 2.45, 3.20, 4.65, 5.79, 6.50, 7.44	3.15 y 0.20	3.35, 5.41, 5.94, 6.39, 7.02, 8.10, 10.05, 12.80, 16.30, 18.40	8.0, 4.8, 1.5
<i>Ce<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0.55, 1.50, 2.95, 4.65, 6.00, 6.90, 8.40, 10.10	6.15, 3.21, RT	1.25, 2.45, 4.25, 7.15, 9.85, 12.90, 15.30, 17.70	RT		
<i>Pr<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0, 0.72, 1.07, 2.24, 3.31, 4.37, 5.58, 6.30, 7.38, 8.35, 9.35, 10.80, 12.70, 14.90, 17.30	RT				
<i>Nd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0, 1.0, 1.94, 3.24, 4.46, 5.47, 6.57, 7.36, 8.54, 9.72, 12.05, 13.90, 17.44	8.20, 3.70, RT				

Tabla B3.2: Presiones experimentales para diferentes series de volframatos de La, Eu, Nd, Sm, Gd y Dy en dos experimentos diferentes.

<i>ALBA 1</i>	Compresión (GPa)	Descompresión (GPa)
<i>La<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	1.1, 1.8, 2.5, 4.2, 4.9, 6.2, 7.0, 8.5, 10.2	RT
<i>Eu<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0.40, 0.90, 1.80, 2.50, 3.25, 4.46, 5.30, 6.90, 8.80, 9.30, 10.93, 15.20	RT
<i>ALBA 2</i>	Compresión (GPa)	Descompresión (GPa)
<i>Nd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0.75, 1.9, 2.63, 3.5, 4.35, 4.90, 5.45, 6.15, 6.55, 7.00, 8.10, 9.60, 10.40, 12.00, 15.90	RT
<i>Sm<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	0.01, 1.15, 1.79, 4.01, 5.30, 6.50, 7.14, 7.70, 8.54, 9.42, 12.11	
<i>Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	1.5, 2.67, 3.87, 6.20, 7.25, 8.05, 8.32, 8.90, 9.62, 10.85, 12.60, 17.77 1.60, 2.15, 2.92, 3.50, 4.56, 5.50, 6.46,	14.00, 8.75, RT
<i>Dy<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></i>	7.10, 7.80, 9.90, 11.20, 13.20, 14.35, 15.60, 17.25, 19.04, 22.36	15.00, RT

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576

Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 03/12/2022 12:43:37

María Cristina González Silgo  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:53:50

Manuel Eulalio Torres Betancort  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

03/12/2022 12:54:31

María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427

Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

Figuras

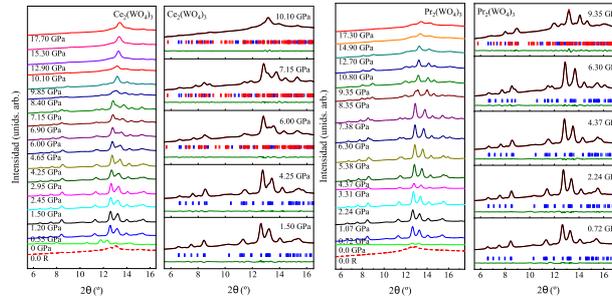


Fig.B3.1: A la izquierda, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Ce_2(WO_4)_3$  (XCALIBUR) y refinamientos a presiones seleccionadas. A la derecha, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Pr_2(WO_4)_3$  (XCALIBUR) y refinamientos a presiones seleccionadas. Los patrones con la etiqueta R corresponden a presiones liberadas a partir de 10.1 GPa para el  $Ce_2(WO_4)_3$  y a partir de 17.3 GPa para el  $Pr_2(WO_4)_3$ . Para ambos compuestos se muestran los datos experimentales (líneas negras) junto con los calculados (líneas rojas). Las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para la fase  $\alpha$ . Los picos satélites se indican con barras rojas.

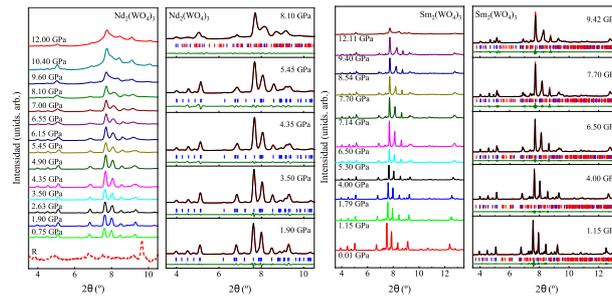


Fig.B3.2: A la izquierda, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Nd_2(WO_4)_3$  (ALBA2) y refinamientos a presiones seleccionadas. A la derecha, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Sm_2(WO_4)_3$  (ALBA2) y refinamientos a presiones seleccionadas. Los patrones con la etiqueta R corresponden a presiones liberadas a partir de 15.9 GPa para el  $Nd_2(WO_4)_3$ . Para ambos compuestos se muestran los datos experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras). Las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para la fase  $\alpha$ . Los picos satélites y las impurezas de  $Nd_2(WO_4)_3$  y  $Sm_2(WO_4)_3$  se indican con barras rojas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

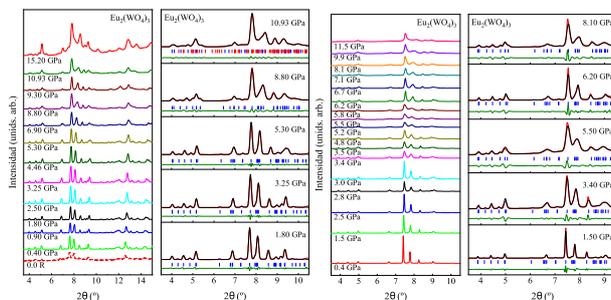


Fig.B3.3: A la izquierda, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Eu_2(WO_4)_3$  (ALBA1) y refinamientos a presiones seleccionadas. A la derecha, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Eu_2(WO_4)_3$  (DIAMOND) y refinamientos a presiones seleccionadas. Los patrones con la etiqueta R corresponden a presiones liberadas a partir de 15.20 GPa para el  $Eu_2(WO_4)_3$ . Para ambos compuestos se muestran los datos experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras). Las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para la fase  $\alpha$ . Los picos satélite y las impurezas se indican con barras rojas.

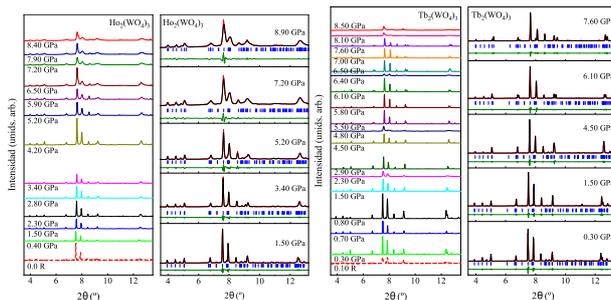


Fig.B3.4: A la izquierda, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $H_2(WO_4)_3$  (DIAMOND) y refinamientos a presiones seleccionadas. A la derecha, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Tb_2(WO_4)_3$  (DIAMOND) y refinamientos a presiones seleccionadas. Los patrones con la etiqueta R corresponden a presiones liberadas a partir de 8.5 GPa para el  $Tb_2(WO_4)_3$  y de 8.5 GPa para el  $H_2(WO_4)_3$ . Para ambos compuestos se muestran los datos experimentales (líneas rojas) junto con los calculados (líneas negras). Las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg para la fase  $\alpha$ .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.	
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

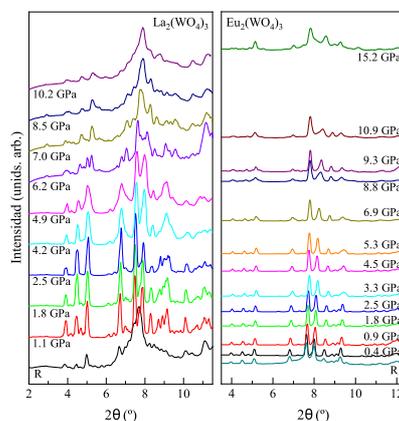


Fig.B3.5: A la izquierda, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $La_2(WO_4)_3$  (ALBA1). A la derecha, datos brutos de DRX bajo presión de muestras de polvo de  $Eu_2(WO_4)_3$  (ALBA2). Se puede apreciar la pobre calidad de los datos recogidos en ALBA1 en comparación con ALBA2, sin embargo, la transición de fase es distinguible entre 4 y 6 GPa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Anexo C

### Figuras

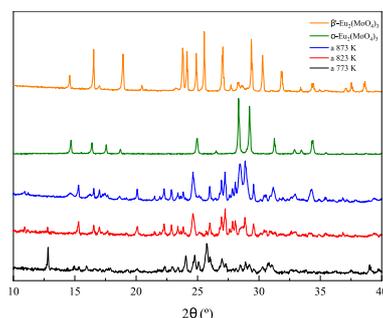


Fig.C4.1: Patrón de difracción del  $Eu_2(MoO_4)_3$  sintetizado a 773 K (negro), 823 K (rojo), 873 (azul) y comparado con la fase  $\alpha$  -  $Eu_2(MoO_4)_3$  (oliva) y  $\beta$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (negro).

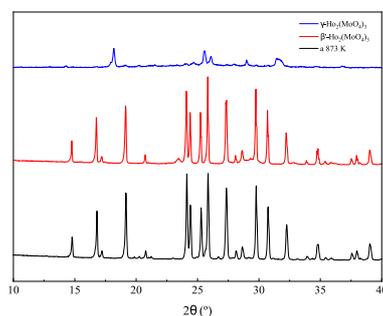


Fig.C4.2: Patrón de difracción del  $H_2(MoO_4)_3$  sintetizado a 873 K (azul) y comparado con la fase  $\beta'$  -  $H_2(MoO_4)_3$  (rojo) y la fase  $\gamma$  hidratada del  $H_2(MoO_4)_3$  (negro).

221

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a>		
Identificador del documento: 5063576		Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37	
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50	
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31	
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56	

253 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

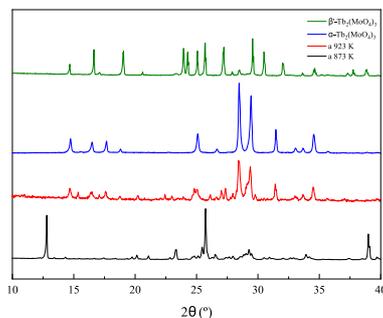


Fig.C4.3: Patrón de difracción del  $Tb_2(MoO_4)_3$  sintetizado a 873 K (negro) y a 923 K (rojo) y comparado con la fase  $\alpha - Tb_2(MoO_4)_3$  (azul) y la fase  $\beta - Tb_2(MoO_4)_3$  (oliva).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

# Anexo D

## Tablas

Tabla D5.1: Datos estructurales (Coordenadas X, Y, Z y factor isotrópico de Debye-Waller, Biso) para la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  con  $x=1.25$ .

$x = 1.25$	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	$B_{iso}(Å^2)$
La/Er (Site 1)	0.017(3)	0.30960	0.26357	0.85(4)
La/Er (Site 2)	0.80960	0.00000	0.73643	0.85(4)
Mo(1)	0.20760	-0.0104(8)	0.35905	1.05(5)
Mo(12)	0.50000	0.79241	0.64095	1.05(5)
Mo(2)	0.2428(6)	0.7428(6)	0.00000	1.05(5)
O(1)	0.188(3)	0.014(4)	0.52054	0.2(2)
O(12)	0.467(2)	0.806(3)	0.47946	0.2(2)
O(2)	0.118(3)	0.508(5)	0.324(3)	0.2(2)
O(22)	-0.019(4)	0.876(3)	0.702(3)	0.2(2)
O(3)	0.158(3)	0.665(3)	0.667(2)	0.2(2)
O(32)	0.385(3)	0.867(3)	0.733(2)	0.2(2)
O(33)	0.159(3)	0.843(3)	0.2999(7)	0.2(2)
O(34)	0.395(3)	0.603(3)	0.2999(7)	0.2(2)
O(4)	0.306(3)	0.619(3)	0.90367	0.2(2)
O(42)	0.165(3)	0.852(3)	0.90367	0.2(2)
O(43)	0.125(3)	0.656(3)	0.092(4)	0.2(2)
O1(44)	0.356(3)	0.825(3)	0.101(4)	0.2(2)

223

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

255 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

255 / 264

Tabla D5.2: Datos estructurales (Coordenadas X, Y, Z y factor isotrópico de Debye-Waller, Biso) para la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  con  $x=0.75$ .

$x = 1$	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	$B_{iso}(Å^2)$
La/Er (Site 1)	0.0082(6)	0.30960	0.26357	1.03(4)
La/Er (Site 2)	0.80960	0.00000	0.73643	1.03(4)
Mo(1)	0.20760	-0.0099(10)	0.35905	1.35(5)
Mo(12)	0.50000	0.79241	0.64095	1.35(5)
Mo(2)	0.2465(8)	0.7465(8)	0.00000	1.35(5)
O(1)	0.202(3)	0.00000	0.5265(11)	0.2(2)
O(12)	0.488(4)	0.789(3)	0.4735(11)	0.2(2)
O(2)	0.1385(12)	0.50000	0.320(3)	0.2(2)
O(22)	-0.027(4)	0.8615(12)	0.699(3)	0.2(2)
O(3)	0.145(2)	0.643(2)	0.652(2)	0.2(2)
O(32)	0.365(2)	0.867(2)	0.768(2)	0.2(2)
O(33)	0.150(3)	0.848(3)	0.2896(10)	0.2(2)
O(34)	0.383(3)	0.619(3)	0.2896(10)	0.2(2)
O(4)	0.306(3)	0.607(3)	0.882(4)	0.2(2)
O(42)	0.154(3)	0.852(3)	0.909(4)	0.2(2)
O(43)	0.122(5)	0.670(5)	0.088(3)	0.2(2)
O1(44)	0.361(5)	0.859(5)	0.088(3)	0.2(2)

Tabla D5.3: Datos estructurales (Coordenadas X, Y, Z y factor isotrópico de Debye-Waller, Biso) para la solución sólida  $La_{2-x}Er_x(MoO_4)_3$  con  $x=0.75$ .

$x = 0.75$	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	$B_{iso}(Å^2)$
La/Er (Site 1)	0.0080(7)	0.30960	0.26357	0.69(5)
La/Er (Site 2)	0.80960	0.017(7)	0.73643	0.69(5)
Mo(1)	0.20760	-0.0113(12)	0.35905	1.13(7)
Mo(12)	0.50000	0.79241	0.64095	1.13(7)
Mo(2)	0.2442(8)	0.7442(8)	0.00000	1.13(7)
O(1)	0.194(4)	-0.020(5)	0.51418	0.8(3)
O(12)	0.474(4)	0.800(4)	0.48582	0.8(3)
O(2)	0.12781	0.50000	0.323(4)	0.8(3)
O(22)	-0.010(7)	0.87218	0.702(4)	0.8(3)
O(3)	0.156(2)	0.660(2)	0.657(3)	0.8(3)
O(32)	0.388(2)	0.882(2)	0.753(3)	0.8(3)
O(33)	0.161(3)	0.847(3)	0.272(5)	0.8(3)
O(34)	0.382(3)	0.615(3)	0.318(5)	0.8(3)
O(4)	0.295(4)	0.635(4)	0.887(6)	0.8(3)
O(42)	0.157(4)	0.857(4)	0.914(6)	0.8(3)
O(43)	0.113(4)	0.694(4)	0.093(3)	0.8(3)
O1(44)	0.355(4)	0.851(4)	0.093(3)	0.8(3)

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

256 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

## Figuras

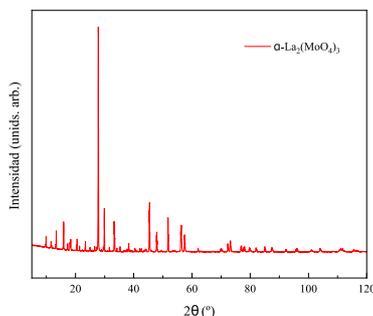


Fig.D5.1: Patrón de difracción de la fase  $\alpha$  del  $La_2(MoO_4)_3$

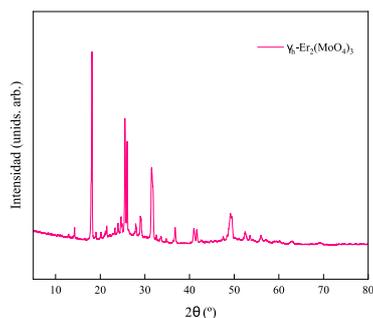


Fig.D5.2: Patrón de difracción de la fase  $\gamma$  hidratada del  $Er_2(MoO_4)_3$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStH2yb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

257 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

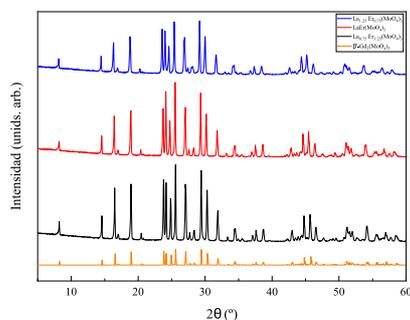


Fig.D5.3: Patrones de difracción de las tres muestras estudiadas y comparadas con la fase  $\beta$ - $Gd_2(MoO_4)_3$

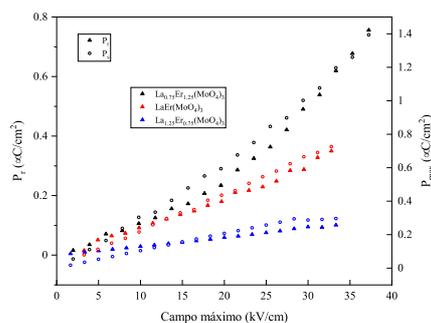


Fig.D5.4: Polarización remanente ( $P_r$ ) y polarización máxima ( $P_{max}$ ) en función del campo máximo a temperatura ambiente y 33 Hz para las tres muestras estudiadas

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStHZyb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

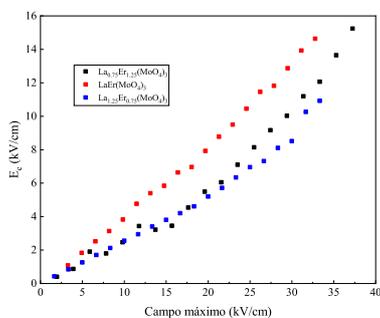


Fig.D5.5: Campo coercitivo ( $E_c$ ) en función del campo máximo a temperatura ambiente y 33 Hz para las tres muestras estudiadas

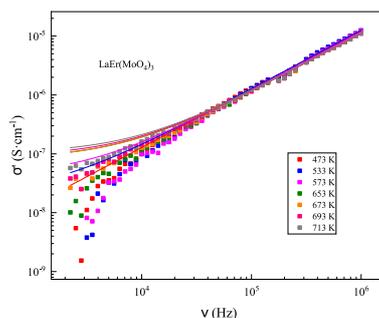


Fig.D5.6: Parte real de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia a varias temperaturas para el  $LaEr(MoO_4)_3$ . Las líneas sólidas corresponden con los ajustes a la ecuación 55.4

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguilar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguilar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11

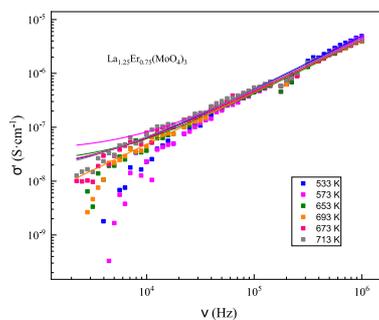


Fig.D5.7: Parte real de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia a varias temperaturas para el  $\text{La}_{1.25}\text{Er}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ . Las líneas sólidas corresponden con los ajustes a la ecuación 5.4

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5063576 Código de verificación: EMStHZyb

Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

260 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 5262427 Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

261 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

262 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

263 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. <i>Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <a href="https://sede.ull.es/validacion/">https://sede.ull.es/validacion/</a></i>	
Identificador del documento: 5063576	Código de verificación: EMStH2yb
Firmado por: GERARDO GIL DE COS UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 03/12/2022 12:43:37
María Cristina González Silgo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:53:50
Manuel Eulalio Torres Betancort UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	03/12/2022 12:54:31
María de las Maravillas Aguiar Aguiar UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	07/02/2023 10:59:56

264 / 264

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.  
*Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>*

Identificador del documento: 5262427      Código de verificación: rTzi5gZN

Firmado por: María de las Maravillas Aguiar Aguiar  
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha 07/03/2023 12:31:11