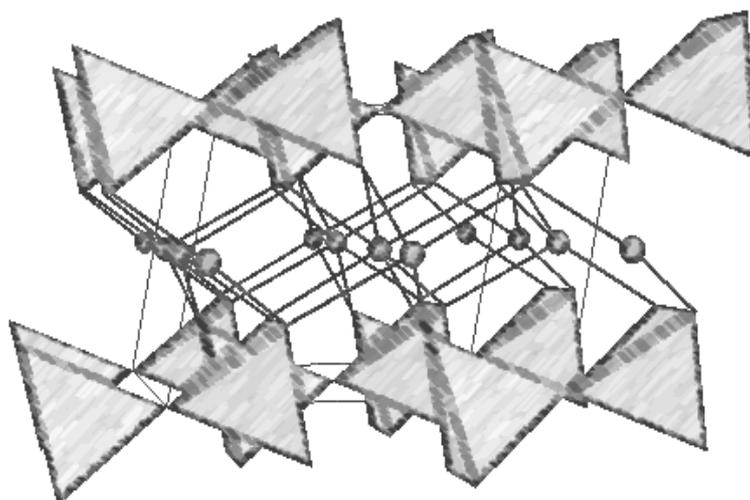


ALBERTO
ESCUADERO BELMONTE



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL
DE SISTEMAS BINARIOS DE DISILICATOS DE
TIERRAS RARAS**

TESIS DOCTORAL



Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Sevilla, 2007



Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC
Departamento de Química Inorgánica, UNSE



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE SISTEMAS BINARIOS DE DISILICATOS DE TIERRAS RARAS

Memoria presentada por

Alberto Escudero Belmonte

Para optar al Grado de Doctor

Directora

Tutor

Dra. D^a Ana Isabel Becerro Nieto

Científica Titular del CSIC

Dr. D. José María Trillo de Leyva

Catedrático de Química Inorgánica

Universidad de Sevilla

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla, dentro del grupo FQM – 212, Química del Estado Sólido, bajo la dirección de la Doctora Ana Isabel Becerro Nieto.

La defensa pública de esta Tesis Doctoral tuvo lugar el día 9 de Julio de 2007 en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de La Cartuja, ante un Tribunal presidido por el Dr. D. Serafín Bernal, y compuesto por la Dra. D^a Teresa Blasco, el Dr. D. Falko Langenhorst, la Dra. D^a Pilar Malet y el Dr. D. José Manuel Criado. Esta Tesis Doctoral mereció la calificación de Sobresaliente *cum laude* por unanimidad.

Los resultados científicos recogidos en esta Tesis Doctoral han sido publicados en las siguientes revistas:

- Becerro A.I., Alba M.D., **Escudero A.**, Florian P. y Massiot D., Revisiting $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Y_2SiO_5 polymorphic structures by ^{89}Y MAS-NMR spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 2790-2796.
- Becerro A.I. y **Escudero A.**, Phase transitions in Lu-doped $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ at high temperatures, *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 112-117.
- Becerro A.I. y **Escudero A.**, XRD and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy across the $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ solid solution, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1-7.
- Becerro A.I. y **Escudero A.**, Polymorphism in the $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ system at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, **2006**, 26, 2293-2299.
- Ohashi H., Alba M.D., Becerro A.I., Chain P. y **Escudero A.**, Structural study of the $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ system, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, 68, 464-469.
- **Escudero A.**, Alba M.D. y Becerro A.I., Polymorphism in the $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ system, *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 1436-1445.

Además, se han publicado otros artículos cuyo contenido no ha sido incluido en esta Memoria:

- **Alberto Escudero Belmonte**, Resonancia Magnética Nuclear aplicada al Estado Sólido, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2004**, volumen 100, número 2, 27-36.
- Becerro A.I. y **Escudero A.**, Revision of the crystallographic data of polymorphic $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 compounds, *Phase Transitions*, **2004**, 77, 1093-1102.
- Alba M.D., Alvero R, Becerro A.I., Castro M.A., Chain P., **Escudero A.**, Medina S., Naranjo M., Pavón E. y Trillo, J.M., Autoaprendizaje experimental de contenidos científico-técnicos avanzados a partir de materiales didáctico elemental, *Revista de Enseñanza Universitaria*, **2006**, 26.
- **Escudero A.** y Becerro A.I., Stability of the low temperature polymorphs (γ and α) of Lu-doped $Y_2Si_2O_7$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, 68, 1348-1353.

AGRADECIMIENTOS

Presentar una Tesis Doctoral no sólo significa optar al grado de Doctor, sino culminar una etapa de formación y preparación que como norma general ocupa las primeras décadas de la vida. Durante estos casi cuatro años desde que terminé mi Licenciatura en Ciencias Químicas no sólo he ampliado mis pocos conocimientos científicos, sino que, gracias a haber decidido emprender este camino, he disfrutado de experiencias vitales bastante interesantes y enriquecedoras. He tenido la oportunidad de vivir durante algunos meses en distintos países como Finlandia y los Estados Unidos. También he podido realizar estancias de menor duración en Alemania, Francia y Suiza, sin olvidar otros viajes en nuestro país, España. Todo esto me ha permitido conocer a un gran número de personas de muchos países distintos. La parte profesional y científica de una Tesis Doctoral es importante, obviamente, pero no creo que sea mucho menos importante la formación y evolución como persona.

Sin embargo, no todo son buenos momentos, ya que durante cuatro años también existen tiempos en los que puede no salir lo esperado, etapas de indecisión, temor, incluso miedo al fracaso. Este es un trabajo que requiere bastante dedicación y eso se termina notando. También es necesario agradecer la ayuda recibida en esos momentos menos buenos, que quizás sea la más importante. Por todo eso he querido hacer mención a todas esas personas e instituciones que han hecho posible completar esta etapa de mi vida. Siguiendo mi carácter alemán, según parece que se dice, intentaré hacerlo de una forma ordenada, intentando no dejar a nadie, algo que, de producirse, es completamente no intencionado.

Y a los primeros que tengo que agradecer todo son a mis padres, Eusebio y Bernardina. Gracias a ellos no me ha faltado de nada, tanto desde el punto de vista vital como desde el de formación educativa. No es muy común encontrar en el mundo actual padres cuya mayor inversión sean sus hijos, a costa de poder haber llevado una vida mucho más desahogada y de haber disfrutado de muchos más bienes materiales. Tampoco se lleva mucho eso de inculcar valores y fomentar la cultura del esfuerzo. No sé si lo habrán conseguido, incluso podría decir que quizás no, pero lo cierto es que siempre han estado ahí.

Mención también para mis profesores de Ciencias en el *cole*, D. Felipe Cardosa, y en el instituto, D^a Carmen Conejero. Creo que tienen mucha culpa de que yo acabara estudiando Química.

Durante la carrera disfruté de las enseñanzas de muchos profesores, pero tengo que destacar las de D. José María Trillo de Leyva, responsable de que finalmente decidiera profundizar mis estudios en Química Inorgánica, introduciéndome en su grupo de investigación y siendo finalmente mi Tutor.

Realizar una Tesis Doctoral dentro del grupo FQM-212 es una de las mejores experiencias que uno puede tener, no sólo desde el punto de vista científico, sino también desde el personal. Ha sido como una segunda familia para mí, y se me hace totalmente imposible distinguir entre *jefes* y *becarios*. La atención constante que tienen con los estudiantes es, sin duda, digna de elogio. Gracias a él he podido asistir a un gran número de cursos y congresos. Y dentro del grupo, gracias a mi directora, Ana Isabel Becerro, esta Tesis ha salido adelante. Al ser su primer doctorando supongo que será mi *madre* científica. Sin sus enseñanzas, dedicación y tiempo nada de esto hubiera sido posible. Además, tengo que agradecerle infinitamente la eficiencia y rapidez en la corrección de esta Tesis, ya que todo el gran esfuerzo realizado durante los pasados tres meses hubiera resultado en vano de no haber tenido sobre mi mesa cada capítulo corregido prácticamente al día siguiente a su entrega. Gracias, Ana. ¿Y qué puedo decir de María Dolores Alba? Nunca se obtiene de ella un no por respuesta y siempre está disponible para cualquier ayuda, sea o no de carácter científico. Creo que es una de las personas con mayor calidad humana que he conocido en toda mi vida. Debo citar también en este punto al actual director del grupo, Miguel Ángel Castro, también director del CITIUS en este momento, y a Rafael Alvero, quienes han puesto a mi disposición todas las posibilidades científicas y docentes de la Universidad de Sevilla. Y respecto a los estudiantes del grupo... poco hay que apuntar que no se sepa, siempre han estado a mi lado. Pablo Chain, inminente doctor y compañero de laboratorio y viajes durante gran parte de este tiempo, *Kleine* Esperanza Pavón, cuyo cariñoso apodo tiene su origen en nuestro primer viaje a Alemania, en el que eficientemente hizo de *PhD-assistant*, y *la dulce niña* Carolina Pazos son los que, por cuestiones de tiempo, han compartido más experiencias conmigo. También tengo que nombrar a Ana Carmen Perdigón, a Moisés Naranjo, inminente doctor también, a Santiago Medina, y a los

recién llegados Triana González-Carrascosa y Marco Mantovani. Debo hablar también del resto de componentes del equipo de rayos X del CITIUS, por su ayuda en las medidas de difracción: Francisco Rodríguez, Alberto Ortega y José Antonio Alfaro.

Parte importante tienen también el resto de compañeros y sin embargo amigos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, especialmente Víctor Rico, Francisco Javier Ferrer (inminente doctor), Catina Mansilla (inminente doctora), Ana Isabel Borrás (inminente doctora), Vanda Godinho, *Curro* Aparicio, Rosa Pereñíguez, Juan Ramón Sánchez y Pablo Romero, así como Manuel David Abad, Miguel Ángel Avilés, Ángel Barranco, Néstor Bejarano, Iwona Blaszczyk-Lezak, Luis Bobadilla, Flora Carrera, Silvia Colodrero, José Manuel Córdoba, Ana Cordón, Sylvia Cruz, Patricia del Arco, Aránzazu Díaz, María Isabel Domínguez, Adrián Durán, Said El Mrabet, Cristina Fernández, Oliver Fiedrichs, Cristina Gallardo, Víctor González, Paco Gracia, Javi Guerle, Estefanía Guerrero, Yesid Hernández, Liz Karen Herrera, Hernando Herrero, Carmen Hidalgo, José Luis Hueso (inminente doctor), Carmen López, Javier López, Víctor López, Gabriel Lozano, Marina Maicu, Ana Isabel Martín, Diego Martínez (inminente doctor), José María Martínez, Leidy Marcela Martínez, Agustín Mihi, Juan Carlos Millán, Nuria Núñez, Alberto Palmero, Raúl Pozas, Elisenda Pulido, Verónica Ramírez, Cristina Rojas, Manuel Alberto Roldán, Óscar Roldán, José Miguel Sánchez, Pedro Sánchez, Rafael Sánchez y Ángel Yanguas. También debería decir algo sobre las personas que he conocido gracias a mis estancias en el extranjero, que me acompañaron y apoyaron durante ellas y finalmente se convirtieron en amigos: Frank Beismann en Bayreuth, Francisco Güemes en Turku e Isabel Solé en Santa Bárbara.

Asimismo es necesario agradecer la cálida acogida en sus Universidades y Centros de Investigación por parte del Dr. José F. Bartolomé (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid), de la Dra. Nieves Casañ (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona), del Dr. Friedrich Seifert (Bayerisches Geoinstitut de Bayreuth, Alemania), del Dr. Jorma Hölsä (Universidad de Turku, Finlandia) y del Dr. Bradley Chmelka (Universidad de California Santa Bárbara, Estados Unidos).

Y por último, y no menos importante, citar al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y al Ministerio de Educación y Cultura, por las dos becas de Introducción a la Investigación y la beca de colaboración de las que disfruté en mis

últimos años de carrera; a la Universidad de Sevilla, por su beca predoctoral; a todas las Instituciones y empresas que han colaborado económicamente en mi formación y al Ministerio de Educación y Ciencia, por otorgarme una beca de Formación de Profesorado Universitario, de la que he disfrutado durante estos casi cuatro años, y que me ha permitido desarrollar el trabajo que más me gusta: investigar y enseñar.

A mi familia

ÍNDICE

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
Referencias	7
II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA	9
Referencias	14
III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	15
III.A Difracción de rayos X. Métodos Rietveld y Le Bail	17
III.B Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (MAS-NMR)	20
III.C Análisis termogravimétrico	23
III.D Fluorescencia de Rayos X	24
III.E Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
III.F Referencias	26
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
IV.A ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE LOS POLIMORFOS DE $Y_2Si_2O_7$	29
Objetivos	31
IV.A.I Introducción	33
IV.A.II Síntesis de las muestras	35
IV.A.III Estructura general de los polimorfos de $RE_2Si_2O_7$ (RE = tierra rara)	37
IV.A.III.I Estructura del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$	37
IV.A.III.II Estructura del polimorfo α - $Y_2Si_2O_7$	39
IV.A.III.III Estructura del polimorfo β - $Y_2Si_2O_7$	41
IV.A.III.IV Estructura del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$	43
IV.A.III.V Estructura del polimorfo δ - $Y_2Si_2O_7$	44
IV.A.III.VI Correlación entre datos cristalográficos y el desplazamiento químico de ^{89}Y en los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$.	47
IV.A.IV Conclusiones	51
IV.A. IV Referencias	52

IV.B SISTEMA $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	55
Objetivos	57
IV.B.I Estudio del comportamiento de la composición 50% $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 50\% \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LuYSi_2O_7) con la temperatura	59
IV.B.I.I Síntesis de las muestras	59
IV.B.I.II Estudio mediante fluorescencia de rayos X	60
IV.B.I.III Estudio mediante difracción de rayos X	60
IV.B.I.IV Estudio mediante espectroscopía MAS-NMR de ^{29}Si	65
IV.B.I.V Estudio mediante TEM-EDX	69
IV.B.I.VI Conclusiones	72
IV.B.II Estudio de la isoterma de 1300°C en el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	73
IV.B.II.I Síntesis de las muestras	73
IV.B.II.II Estudio mediante fluorescencia de rayos X	73
IV.B.II.III Estudio mediante difracción de rayos X	74
IV.B.II.IV Estudio mediante MAS-NMR de ^{29}Si . Cálculo del ángulo Si-O-Si.	78
IV.B.II.V Conclusiones	84
IV.B.III Comportamiento del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a altas temperaturas ($\geq 1400^\circ\text{C}$) y alto contenido en itrio ($1,25 \leq x \leq 2,00$)	85
IV.B.III.I Síntesis de las muestras	85
IV.B.III.II Estudio mediante fluorescencia de rayos X	85
IV.B.III.III Transiciones de fase en $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($1,25 \leq x \leq 2,00$) en función de la temperatura y la composición	86
IV.B.III.IV Solubilidad sólida de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	90
IV.B.III.V Reversibilidad $\gamma \rightarrow \beta$ en el sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$	94
IV.B.IV Diagrama temperatura-composición	97
IV.B.V Referencias	100
IV.C SISTEMA $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	103
Objetivos	105
IV.C.I Síntesis de las muestras	107
IV.C.II Estudio de la homogeneidad química de las muestras mediante TEM-EDX	107

IV.C.III Polimorfos observados en el sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con la temperatura	109
IV.C.IV Estudio del sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C	111
IV.C.IV.I Estudio mediante difracción de rayos X	111
IV.C.IV.I I Estudio mediante MAS-NMR de ^{29}Si . Estimación del ángulo Si-O-Si	115
IV.C.IV.III Conclusiones	124
IV.C.V Estudio del sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1600°C para composiciones $1,86 \leq x \leq 2,00$	125
IV.C.V.I Estudio mediante difracción de rayos X	125
IV.C.V.II Estudio mediante MAS-NMR de ^{29}Si .	128
IV.C.VI Diagrama temperatura-composición	131
IV.C.VII Referencias	133
IV.D SISTEMA $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	135
Objetivos	137
IV.D.I Síntesis de las muestras	139
IV.D.II Estudio mediante difracción de rayos X	139
IV.D.III Estudio mediante MAS-NMR de ^{29}Si	143
IV.D.IV Conclusiones	147
IV.D.V Referencias	148
V. DISCUSIÓN FINAL	149
Referencias	157
VI. CONCLUSIONES FINALES	159

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

A comienzos de la década de los noventa, el Grupo de Investigación en el que se ha realizado el presente trabajo comenzó el estudio del comportamiento de iones 4f en el espacio interlaminar de silicatos laminares. Dicho estudio surge a raíz de otro anterior sobre propiedades estructurales generales y de superficie de los óxidos de elementos 4f, que concluyó con la necesidad de estudiar el comportamiento de los iones Ln (III) en una matriz apropiada, eligiéndose para ello los silicatos mencionados. Así, el Grupo de Investigación inicia el estudio de los mecanismos de interacción de estos iones con la red del silicato laminar y las modificaciones de largo y corto alcance producidas tras diversas series de tratamientos térmicos e hidrotermales. Estos estudios, si bien iniciados con un carácter fundamentalmente básico, se extendieron al campo aplicado de los nuevos materiales a partir de un hallazgo especialmente relevante y consistente en la generación de disilicato* de lutecio ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) a temperaturas 500°C por debajo de las mínimas observables en el diagrama de fases del sistema $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.¹ Dicha síntesis se consiguió tras someter a tratamiento hidrotermal a 400°C un silicato laminar (montmorillonita) homoionizado en lutecio. El mencionado hallazgo aportó, junto a su interés básico, un proceso posible y eficaz para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos. De hecho, una de las líneas de investigación actuales del Grupo consiste en el estudio de la formación de disilicatos de tierras raras a partir de silicatos laminares como mecanismo inmovilizador de residuos radiactivos de alta actividad.

La segunda línea de investigación del Grupo, íntimamente relacionada con la primera y donde se encuentra enmarcada la presente Tesis Doctoral, consiste en el estudio de la Química del Estado Sólido de los propios disilicatos de tierras raras ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Dichos compuestos se caracterizan por presentar polimorfismo con la temperatura, la presión y el tamaño del catión de tierra rara, de manera que se conocen hasta ocho formas polimórficas diferentes. La estabilidad de los disilicatos de lantánidos puros con la temperatura ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía, encontrándose en la serie “Structure and Bonding” un detallado capítulo al respecto publicado en 1973 por J. Felsche.² En la Figura 1 se han representado los polimorfos observados para cada $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con la temperatura, según consta en el mencionado

* Si bien el nombre correcto asignado por la IUPAC a los compuestos $\text{A}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es el de ortodisilicatos (prefijos debidos al grado de hidratación y condensación del Si, respectivamente), en el transcurso de la presente memoria se empleará el término simple de “disilicato” dado su uso mucho más extendido en la bibliografía.

capítulo. Aunque la mayor parte de las estructuras de los polimorfos de los disilicatos de tierras raras se encuentran ampliamente descritas en la bibliografía, existe aún cierta controversia en cuanto a la estructura de algunos de ellos, fundamentalmente en lo que respecta a los polimorfos γ y δ de $Y_2Si_2O_7$.[†]

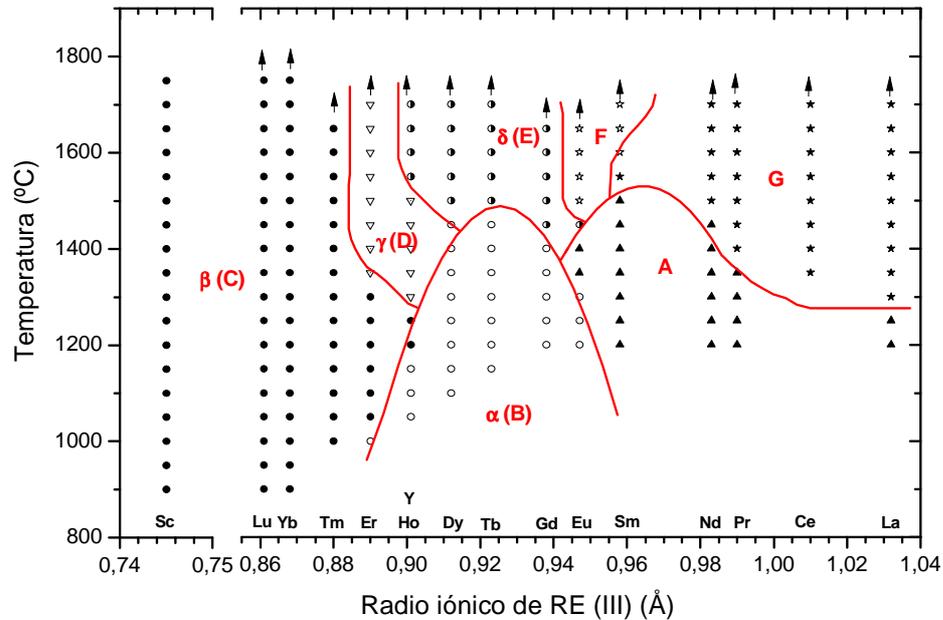


Figura 1: Esquema de los diferentes polimorfos de $RE_2Si_2O_7$ observados según la temperatura y la tierra rara. Tomado de Felsche.²

Por otra parte, el estudio de sistemas binarios, integrados por la mezcla de dos elementos de tierras raras, es muy escaso en la bibliografía. Hasta el comienzo de la presente Tesis Doctoral, sólo se encontró publicado un estudio muy breve sobre el sistema β - $Y_2Si_2O_7$ – β - $Sc_2Si_2O_7$.³ El análisis de estos sistemas resulta especialmente interesante tanto desde el punto de vista aplicado como desde el punto de vista académico. Respecto a su aplicación tecnológica, los mencionados sistemas tienen importancia en la sinterización de cerámicas estructurales avanzadas como el nitruro y el carburo de silicio (Si_3N_4 y SiC). Ambas cerámicas presentan características que las hacen muy útiles para aplicaciones a alta temperatura,⁴ especialmente su dureza,

[†] Es necesario destacar en este punto que tanto el itrio como el escandio se pueden incluir dentro del grupo de las Tierras Raras debido a sus similitudes con los elementos lantánidos tanto en configuración electrónica, similar a la del lantano, como en radio iónico, por ejemplo, el de su catión trivalente Y (III) en coordinación octaédrica (0,900 \AA) es muy parecido al del Ho (III) en la misma coordinación (0,901 \AA).

resistencia a la oxidación, y coeficiente de expansión térmica, entre otras. Sin embargo, estos sólidos covalentes resultan difíciles de sinterizar debido a la escasa difusión de iones en el seno del material.⁵ Inicialmente se empleó como aditivo de sinterización el óxido de Magnesio (MgO), que no resultó útil debido a la pérdida de resistencia a alta temperatura como consecuencia de la formación de una fase vítrea intergranular de silicato con impurezas alcalinas.^{6,7} Posteriormente se demostró que el empleo de óxidos de tierras raras como aditivos de sinterización, ya sean simples o mezclados, provoca la formación de una fase vítrea de estequiometría $RE_2Si_2O_7$ en los intergranos de la cerámica que, tras la cristalización, mejora notablemente las propiedades de la misma a alta temperatura.^{8,9,10,11,12,13,14,15} Por lo tanto, el conocimiento de las estructuras cristalinas adoptadas por la fase $RE_2Si_2O_7$, a diferentes temperaturas y contenidos en tierras raras resulta de especial interés para la comprensión del comportamiento de las mencionadas cerámicas estructurales avanzadas. Varios autores^{15,16} han demostrado que las propiedades del Si_3N_4 y del SiC a alta temperatura están correlacionadas con el radio iónico del catión de tierra rara del óxido empleado como aditivo de sinterización, de manera que a menor radio iónico de la tierra rara, se observan mejores propiedades en el material resultante. Los tres óxidos que han mostrado un mejor comportamiento en este sentido son Sc_2O_3 , Lu_2O_3 y Y_2O_3 . Así pues, el establecimiento de la estructura adoptada por los miembros de los sistemas $Lu_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$, $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$, cuya formación se espera en los intergranos de las cerámicas sinterizadas en presencia de los óxidos correspondientes, es necesario para determinar el potencial interés de estos sólidos en los diversos procesos aplicados donde se postula su empleo.

Asimismo, la elección de estos sistemas no se debe sólo a aspectos de aplicación tecnológica, sino que se justifica académicamente. El interés académico del estudio de sistemas binarios de disilicatos de tierras raras reside en el polimorfismo comentado anteriormente. Los disilicatos de lutecio y de escandio cristalizan ambos en la misma estructura, denominada β (o C), en todo el rango de temperatura, como se observa en la figura 1. En cambio, el disilicato de itrio sólo cristaliza en dicha estructura en el estrecho margen de 1200 °C a 1300 °C, presentando a otras temperaturas las fases distintas γ , α , γ y δ . El polimorfo γ no se observa en dicha figura porque su campo de estabilidad se sitúa a temperatura inferiores a 1000°C, no estudiadas por Felsche para $Y_2Si_2O_7$ y $Ho_2Si_2O_7$.

En relación con los antecedentes expuestos, se plantearon los siguientes objetivos que constituyen los pilares de la presente Tesis Doctoral:

- 1) Aclarar los aspectos desconocidos y/o controvertidos relativos a la estructura de los polimorfos del disilicato de itrio puro ($Y_2Si_2O_7$). Para ello se han registrado, espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{89}Y , que mejoran sensiblemente a los publicados con anterioridad o bien se publican aquí por primera vez para alguno de los polimorfos, con el consiguiente beneficio para la elucidación de las estructuras correspondientes.
- 2) Analizar la estructura, a largo y corto alcance, de los diferentes miembros de los sistemas binarios $Lu_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$, $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$ para determinar la solubilidad sólida de un componente en otro y establecer, finalmente, el diagrama Temperatura – Composición de cada uno de los sistemas.

Así, el primer capítulo de la sección *Resultados* estará dedicado a cubrir el primero de los objetivos planteados, mientras que el segundo objetivo se alcanzará a través de los tres capítulos subsiguientes, en los que se analizarán cada uno de los sistemas mencionados. Finalmente, se realizará una *Discusión General* conjunta de los tres sistemas binarios estudiados.

REFERENCIAS

- ¹ J.M. Trillo, M.D. Alba, R. Alvero, M.A. Castro, A. Muñoz-Páez, y J. Poyato, Interaction of multivalent cations with layered clays. Generation of Lutetium disilicate upon hydrothermal treatment of Lu-montmorillonite, *Inorganic Chemistry*, **1994**, *33*, 3861-3862.
- ² J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, *Structure and Bonding*, **1973**, *13*, 99-197.
- ³ J. Ito y H. Johnson, Synthesis and study of yttrialite, *American Mineralogist*, **1968**, *53*, 1940-1952.
- ⁴ J.J. Meléndez Martínez y A. Domínguez Rodríguez, Creep of silicon nitride, *Progress in Materials Science*, **2004**, *49*, 19-107.
- ⁵ A.J. Moulson, Reaction-bonded silicon-nitride - its formation and properties, *Journal of Materials Science*, **1979**, *14*, 1017-1051.
- ⁶ D.E. Lloyd, *Special Ceramics 4*. Editado por P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England, pp. 165-172, **1968**.
- ⁷ S. Wild, P. Grieveson y K.H. Jack, Role of silicon monoxide in production and stability of silicon nitrides and oxynitrides, *American Ceramic Society Bulletin*, **1972**, *51*, 430.
- ⁸ W.A. Sanders y D.M. Mieskowski, Strength and microstructure of sintered Si₃N₄ with rare-earth-oxide additions, *American Ceramic Society Bulletin*, **1985**, *64*, 304-309.
- ⁹ H.J. Choi, J.G. Lee y Y.W. Kim, Oxidation behavior of hot-pressed Si₃N₄ with RE₂O₃ (RE = Y, Yb, Er, La), *Journal of the European Ceramic Society*, **1999**, *19*, 2757-2762.
- ¹⁰ A. Tsuge, K. Nishida y M. Komatse, effect of crystallizing grain-boundary glass phase on high-temperature strength of hot-pressed Si₃N₄ containing Y₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, **1975**, *58*, 323-326.
- ¹¹ C.H. Drummond, W.E. Lee, W.A. Sanders y J.D. Kiser, Crystallization and characterization of Y₂O₃ – SiO₂ glasses, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **1988**, *9*, 1343-1353.
- ¹² T.R. Dinger, R.S. Rai y G.J. Thomas, Crystallization behavior of a glass in the Y₂O₃-SiO₂-AlN system, *Journal of the American Ceramic Society*, **1988**, *71*, 236-244.
- ¹³ I.H. Arita, D.S. Wilkinson y G.R. Purdy, Crystallization of yttria alumina silica glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, **1992**, *75*, 3315-3320.
- ¹⁴ P. Vomacka y O. Babushkin, Yttria-alumina-silica glasses with addition of zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*, **1995**, *15*, 921-928.

¹⁵ Z.L. Hong, H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma, T. Nishimura y M. Mitomo, The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate, *Journal of the European Ceramic Society*, **2002**, 22, 527-534.

¹⁶ H.J. Choi, J.G. Lee y Y.W. Kim, High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics, *Journal of Materials Science*, **1997**, 32, 1937-1942.

II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

La característica principal de las soluciones sólidas es la composición variable, dentro de un rango determinado, conservándose la misma fase cristalina. Se distinguen tres clases de soluciones sólidas: sustitucionales, intersticiales y por omisión, siendo la tercera de ellas la menos común. La formación de soluciones sólidas sustitucionales, de interés en relación con el presente trabajo, requiere determinadas condiciones en los iones sustituyentes tales como similitud de radio iónico, electronegatividad y valencia, además de una estructura común en los dos componentes del sistema. Así, la posibilidad de sustitución de un ion por otro resulta favorecida, desde una base termodinámica, si los *radios* son parecidos. Según A.R. West,¹ se observa la regla general (denominada de Hume y Rothery para el caso de aleaciones metálicas) de que los radios pueden diferir como máximo en un 15 %, disminuyendo el rango de composiciones con la aproximación a ese límite superior. La tabla 1 muestra los radios iónicos, en coordinación octaédrica, de los cationes de tierras raras integrantes de los tres sistemas binarios analizados en la presente Tesis Doctoral. Los radios empleados a lo largo de la presente memoria son los radios iónicos de Shannon,² procedentes de la revisión de los tradicionales radios de Shannon y Prewitt,³ si bien se podrían haber empleado igualmente los radios cristalinos de los mismos autores. Los denominados “radios iónicos” están basados en las distancias internucleares de óxidos y fluoruros, siguiendo las consideraciones de Pauling, mientras que los “radios cristalinos” se obtienen a partir de estudios cristalográficos de rayos X, pero ambos se refieren al radio de aniones y cationes. Los “radios iónicos” son más exactos para cationes pequeños y cargados.

Tabla 1: Radios iónicos de los iones RE (III) estudiados en la presente Tesis Doctoral

Sistema	Radio iónico RE (Å) en coordinación VI	Radio iónico RE' (Å) en coordinación VI	Diferencia (%)
RE ₂ Si ₂ O ₇ – RE' ₂ Si ₂ O ₇			
Lu ₂ Si ₂ O ₇ - Y ₂ Si ₂ O ₇	0,861	0,900	3,3
Sc ₂ Si ₂ O ₇ - Lu ₂ Si ₂ O ₇	0,745	0,861	13,5
Sc ₂ Si ₂ O ₇ - Y ₂ Si ₂ O ₇	0,745	0,900	16,3

Respecto a la *electronegatividad* de los iones, los elementos de tierras raras que forman parte de los sistemas analizados en la presente Tesis Doctoral incluyen al lutecio, itrio y escandio. En la escala de electronegatividad de Allred-Rochow, que comprende los valores desde 0,86 para el francio hasta 4,10 para el flúor, los tres

elementos mencionados presentan valores muy próximos de electronegatividad: 1,04, 1,11 y 1,20, para lutecio, itrio y escandio, respectivamente.

Por otra parte, la existencia de un rango elevado de sustitución entre dos componentes, extensible hasta el isomorfismo de llegar a ser completo, exige además que los componentes extremos del sistema sean isoestructurales. Así, en el campo de los silicatos, es bien conocido que la forsterita (Mg_2SiO_4) sólo llega a sustituir un 20 % de Mg (II) por Zn (II), a pesar del valor muy parecido de los radios de ambos iones, 0,860 Å y 0,880 Å, respectivamente. Ello es debido a la estructura diferente de la willemita (Zn_2SiO_4). Además, la existencia de polimorfismo en cualquiera de los componentes del sistema genera complejidad en el estudio estructural.

Finalmente, el comportamiento de los elementos de la Tabla Periódica denominados tierras raras (RE) se encuentra relacionado íntimamente con la configuración electrónica particular, interviniendo especialmente el valor del momento orbital total L. El estudio presente se ha limitado a cationes con configuraciones electrónicas que presentan capas completas, con la finalidad de eliminar la posible influencia del momento orbital total.

En la presente Tesis Doctoral se analizan las transiciones de fase con la temperatura y la composición en los sistemas $Lu_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$, $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$. Con base en las propiedades expuestas, se parte de las siguientes hipótesis en cuanto al comportamiento de cada uno de ellos. El último de los sistemas debe resultar, en principio, el más sencillo, puesto que sus dos miembros finales son isoestructurales a lo largo de todo el rango de temperatura (β - $RE_2Si_2O_7$). La diferencia de tamaño entre Sc (III) y Lu (III) en coordinación octaédrica, que es la presentada por la tierra rara en la estructura β - $RE_2Si_2O_7$, es de 13,5 %, por lo que es previsible que el Lu (III) sustituya al Sc (III) a lo largo de todo el sistema, formando una solución sólida completa. El comportamiento de los dos sistemas restantes, $Lu_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$, se prevé más complejo debido al polimorfismo que caracteriza al miembro final común de ambos sistemas, como se comentó en el capítulo anterior. Así, $Y_2Si_2O_7$ presenta cinco polimorfos distintos con la temperatura, siendo uno de ellos el polimorfo β , que es el único presentado por $Lu_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$. La diferencia de radios entre Y (III) y Lu (III) y entre Y (III) y Sc (III) es del 3,3 % y 16,3 %, respectivamente.

respectivamente, por lo que en el primero de los sistemas es probable la formación de una solución sólida completa desde un miembro final a otro en el rango de temperatura en el que β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es estable; asimismo, es también probable que el Lu (III) pueda compartir con el Y (III) el sitio cristalográfico de la tierra rara en un rango de composiciones limitado en el resto de polimorfos. Sin embargo, en el sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ podría esperarse cierta limitación en la formación de soluciones sólidas, debido al valor más elevado en la diferencia de radios iónicos de los iones sustituyentes (16,3 %), que se encuentra muy cercano al límite general establecido. Finalmente resulta arriesgado realizar hipótesis sobre la presencia o no de regiones bifásicas en los diagramas temperatura-composición en ambos sistemas.

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, referidas a la hipótesis de trabajo, y los objetivos descritos en el capítulo anterior, se ha elegido la metodología que se detalla a continuación. En primer lugar, para aclarar los aspectos controvertidos referentes a la estructura cristalina de los diferentes polimorfos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, primer objetivo de la presente Tesis Doctoral, se han seleccionado, tras diferentes ensayos, los métodos de síntesis capaces de producir el polimorfo más puro y cristalino en cada caso. Una vez asegurada la máxima pureza mediante difracción de rayos X, se procedió al análisis del entorno local del itrio y silicio en cada uno de ellos mediante Resonancia Magnética Nuclear bajo giro en el Ángulo Mágico de ^{89}Y y ^{29}Si , para confirmar o refutar los datos publicados en la bibliografía. Respecto al segundo de los objetivos, que constituye el cuerpo principal de esta Tesis Doctoral, se han sintetizado, mediante el método sol-gel, elegido por ser el que aseguraba el mayor grado de homogeneidad química, un conjunto completo de composiciones de cada uno de los sistemas a estudiar. Dicho método proporciona un xerogel en la etapa final de la síntesis, que constituye la muestra base a partir de la cual se realizaron los calentamientos pertinentes, con el objetivo de obtener muestras que permitieran establecer la estructura cristalina en cada caso, así como las temperaturas de transición entre polimorfos. Para la obtención de estos datos se ha empleado técnicas de estudio a largo y corto alcance como la Difracción de Rayos X (XRD), la Resonancia Magnética Nuclear bajo giro en el Ángulo Mágico (MAS-NMR) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

REFERENCIAS

- ¹ A.R. West, “*Basic Solid State Chemistry*” Ed. John Wiley, **2005**, 226-229.
- ² R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica*, **1976**, A32, 751-757.
- ³ R.D. Shannon y C.T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides”, *Acta Crystallographica*, **1969**, B25, 925.

III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

III.A DIFRACCIÓN DE RAYOS X. MÉTODOS RIETVELD Y LE BAIL.

La Difracción de Rayos X (XRD) permite la identificación de las fases cristalinas existentes en un sólido por comparación con diagramas patrones registrados en bases de datos. Sin embargo, esta técnica no es útil sólo para la identificación de fases. El estudio de la posición e intensidad de las señales de difracción aporta información sobre el sistema cristalino, los parámetros de red e incluso las posiciones atómicas en la celda unidad. Dado que hasta el momento el refinamiento estructural a partir de diagramas de difracción de rayos X de polvo no constituye una técnica rutinaria de análisis, y en atención a lectores no familiarizados con la técnica, se añade a continuación un breve resumen de sus fundamentos.

El método consiste en desentrañar la estructura cristalina tridimensional a partir de la proyección unidimensional de su red recíproca, es decir, el diagrama de difracción de polvo. Fue ideado por el Dr. H. Rietveld,¹ en 1969 para datos de difracción de neutrones y modificado por Cox,² Young³ y Thomas⁴ para datos de rayos X y de radiación sincrotrón. El Método de Rietveld se basa en la suposición de que el diagrama de difracción medido, generalmente dado como Intensidad frente a 2θ , se puede aproximar mediante una expresión analítica que contiene parámetros instrumentales y estructurales. Se compara el diagrama de difracción calculado con el observado *punto por punto*, es decir, el Método de Rietveld no emplea las intensidades integradas de los picos de difracción sino que emplea todo el diagrama de difracción. El modelo, calculado, consta de tres partes:

- 1) Modelo cristalográfico, que describe el tamaño y simetría de la celda unidad, las posiciones atómicas y los factores de desplazamiento atómico.
- 2) Modelo instrumental, que describe la óptica y configuración del difractómetro.
- 3) Modelo del perfil, que describe la forma del pico.

Para una fase simple, la intensidad calculada (y_{ci}) para cada punto ($2\theta_i$) se obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones (K) que contribuyen

con intensidad a ese punto del difractograma, más la contribución del *background* o fondo a dicho punto (y_{bi}):

$$y_{ci} = s \sum_k L_k F_k^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi}$$

donde, para cada punto i ($i=1$ a unos miles para barridos con pasos de $0,02^\circ$ a $0,05^\circ$ 2θ):

s : factor de escala de la fase pura estudiada. Depende de la cantidad de muestra irradiada, de la intensidad de rayos X del tubo, de la óptica usada y de la eficiencia cuántica del detector.

L_k : factores lorentziano y de polarización y un término de multiplicidad dependiente de la simetría

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: función que describe la forma del pico; normalmente pseudo-Voigt (pV) en XRD, que es una mezcla de Lorentziana y Gaussiana cuyo % es refinable: $pV = \eta L + (1-\eta) G$.

O_k : término de orientación preferente que da idea de la distribución no ideal (o sea, no al azar) de los cristalitos llevando al aumento sistemático de la intensidad de ciertas clases de reflexiones (también llamados polos). Este efecto se denomina también “textura”.

A : Factor de absorción; depende del espesor de la muestra, de la geometría de difracción y del coeficiente de absorción μ .

y_{bi} : Valor del *background* para el punto i

F_k : Factor de estructura de la reflexión k , que depende del tipo de átomos y de su distribución en la celda unidad:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2], \text{ donde}$$

h, k y l son los índices de la reflexión K

x_j, y_j y z_j son las coordenadas fraccionales del átomo j en el modelo

N_j es el factor de ocupación del sitio

f_j es el factor de dispersión atómica del átomo j

B_j es el parámetro de desplazamiento atómico (en Å^2) del átomo j , en la aproximación isotrópica (no se suelen usar parámetros de desplazamiento atómicos anisotrópicos o de rango superior en difracción de polvo).

Si se calcula la cantidad

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2,$$

donde

w_i es el peso asignado a cada punto

y_{oi} = intensidad del punto i en el diagrama observado (experimental)

y_{ci} = intensidad del punto i en el diagrama calculado

se obtiene una estimación cuantitativa del ajuste entre el diagrama observado y el calculado. Lo ideal es que S_y fuera = 0. Como el valor de S_y depende de las estimaciones reales de varios parámetros (instrumentales y estructurales) se aplica generalmente una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de parámetros (el que de lugar al S_y más bajo), a través de varios ciclos de mínimos cuadrados. Por lo tanto, el Método de Rietveld sólo puede modificar ligeramente un modelo preconcebido, construido a partir de conocimientos previos de la estructura.

Mediante Método de Le Bail,⁵ posterior en el tiempo al de Rietveld y ampliamente empleado en esta Tesis Doctoral, se puede obtener información sobre los parámetros de la celda unidad y sobre el tamaño y tensiones de los dominios cristalinos. Basado en el algoritmo propuesto por Rietveld, otorga inicialmente un valor arbitrario e igual a todos los factores de estructura F_k , que dependen del tipo de átomos y su distribución en la celda unidad. Este parámetro es ajustado reiterativamente mediante un procedimiento de mínimos cuadrados junto con los perfiles de picos y parámetros de la celda unidad, no considerando, por lo tanto, ni los parámetros atómicos ni la escala de intensidad.

Los diagramas de difracción presentados en esta memoria se tomaron en un difractómetro Siemens D-501 equipado con filtro de níquel y radiación de cobre $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$. Las muestras, previamente molidas, se depositaron sobre un portamuestras de

vidrio. Los diagramas de difracción para la identificación de las fases se registraron en un rango $10^\circ - 65^\circ 2\theta$ con pasos de $0,05^\circ$ y 5 segundos de adquisición. Para obtener los parámetros de red, los diagramas se registraron con un paso de ángulo de $0,02^\circ$ y 10 segundos de tiempo de adquisición, en un rango $10^\circ - 120^\circ 2\theta$ y usando silicio elemental como estándar interno. Para realizar el refinamiento estructural, se sustrajo en primer lugar el ruido de fondo de los correspondientes diagramas de difracción usando para ello el programa informático X'Pert HighScore.⁶ Posteriormente, con ayuda de los programas GSAS⁷ y TOPAS⁸ y siguiendo el método de Le Bail, se refinaron los parámetros de red y los perfiles de línea y finalmente se llevó a cabo el refinamiento de la estructura por el método Rietveld, refinando fracciones de fase, factores de ocupación de los distintos átomos de tierra rara, factores isotrópicos de temperatura y posiciones atómicas.

III.B RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO (MAS-NMR)

Junto a la Difracción de Rayos X, la Resonancia Magnética Nuclear constituye una de las técnicas de referencia usadas en esta Tesis Doctoral. Su aplicación a materiales en estado sólido no es tan común como en estado líquido, debido a la presencia de interacciones de carácter anisotrópico, inexistentes en líquidos, que complican la interpretación de los espectros. Las medidas presentan igualmente dificultades técnicas no existentes para medidas en estado líquido. Sin embargo, el desarrollo reciente tanto teórico como técnico ha hecho de la MAS-NMR una potente herramienta que proporciona valiosa información sobre la estructura a corto alcance de los sólidos, que no deben, necesariamente, ser cristalinos.

Para una descripción más extensa de los fundamentos teóricos básicos y aplicaciones a la Química del Estado Sólido de la Resonancia Magnética Nuclear puede consultarse el artículo publicado por el autor de esta Tesis Doctoral en Anales de la Real Sociedad Española de Química.⁹ Esta técnica instrumental se basa en el hecho de que, al aplicar un campo magnético externo sobre una muestra, los niveles energéticos nucleares de aquellos núcleos magnéticamente activos rompen su degeneración, como

se muestra en la figura 1. Para un núcleo aislado de espín $\frac{1}{2}$, esta separación entre los dos nuevos estados de energía se describe según:

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0$$

donde γ es el coeficiente giromagnético del núcleo activo y B_0 es el campo magnético externo.

Dicha separación de energía depende también del entorno inmediato del núcleo, así como de la presencia de otros núcleos magnéticamente activos cercanos al núcleo medido que se puedan acoplar, lo que permite obtener información química y estructural.

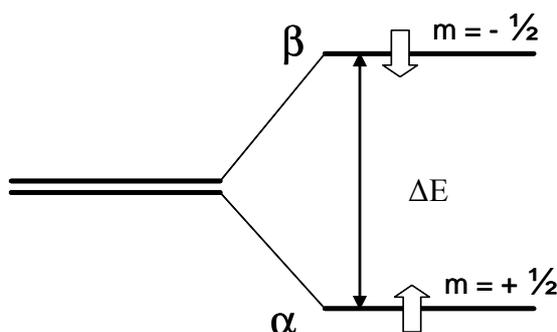


Figura 1: Diagrama de niveles de energía de espín nuclear de un núcleo de espín $\frac{1}{2}$ y coeficiente giromagnético mayor que cero en presencia de un campo magnético externo.

En la presente memoria se presentan estudios de MAS-NMR tanto de ^{29}Si como de ^{89}Y , si bien los primeros son los más extensos. Aunque la abundancia natural de ^{29}Si es relativamente baja, de un 4,7%, este núcleo presenta un espín nuclear $\frac{1}{2}$, lo que simplifica los análisis, en comparación con núcleos de mayor espín nuclear, y permite la obtención de espectros con una resolución apropiada para llevar a cabo los estudios estructurales a corto alcance presentados en esta Memoria. Igualmente, la ausencia en los materiales estudiados de otros núcleos magnéticamente activos como el ^1H que puedan interactuar con el ^{29}Si , complicando los espectros, hace que no sea necesario el uso de programas complejos de pulsos. De esta forma se obtienen también espectros cuantitativos. Las medidas presentadas en la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker AVANCE DRX400 (9,39 T) equipado con una sonda

multinuclear, en el que el ^{29}Si resuena a 79,49 MHz. Las muestras, previamente molidas, fueron compactadas en rotores de zircona de 4 mm de diámetro. La velocidad de giro se fijó en 11 kHz. Los espectros se registraron usando un programa de pulso simple de una duración de 2,5 μs (un pulso de 90° equivale a 7,5 μs) y un tiempo de espera entre pulsos optimizado a 600 s, debido a la lenta relajación de las muestras, que presentan por lo general una cristalinidad elevada y no poseen núcleos, como el protón, que faciliten la relajación. Los desplazamientos químicos se han referido a ppm desde tetrametilsilano (TMS).

Por otra parte, el itrio muestra un único isótopo, con un 100% de abundancia natural, ^{89}Y , magnéticamente activo y con un espín nuclear de $1/2$. Ambas características harían del itrio un núcleo ideal para su análisis mediante NMR. Sin embargo, debido al bajo valor de su constante giromagnética, γ ,¹⁰ el ^{89}Y es un isótopo muy poco sensible y presenta elevados tiempos de relajación, tanto de T_1 como de T_2 , como se observa en las ecuaciones de Bloch que describen la velocidad de relajación, transversal y longitudinal, del vector magnetización:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma [M_o \cdot B_{eff}]_z + \left[\frac{M_o - M_z}{T_1} \right]$$

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = \gamma [M_o \cdot B_{eff}]_{xy} + \left[\frac{M_{xy}}{T_2} \right]$$

donde

γ : constante giromagnética

T_1 : constante de relajación longitudinal

T_2 : constante de relajación transversal

M_z : componente en z del vector magnetización M

M_{xy} : componente en el plano xy del vector magnetización M

M_o : módulo del vector magnetización

B_{eff} : campo magnético efectivo

Resulta, por lo tanto, complicado obtener espectros de resonancia magnética nuclear de ^{89}Y con una buena relación señal/ruido en tiempos razonables de adquisición.

La sonda de MAS-NMR de la que se dispone en el CICIC (Centro de Investigaciones Científicas Isla de La Cartuja) no alcanza la frecuencia de resonancia del ^{89}Y , por lo que hubo que recurrir al empleo del espectrómetro instalado en el *Centre de Recherche Sur les Matériaux à Haute Température* (CRMHT-CNRS) en Orléans, Francia. Se trata de un espectrómetro Bruker MSL-300, en el que el ^{89}Y resuena a 14,7 MHz. Las muestras en polvo de los diferentes polimorfos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se compactaron en rotores de zircona de 7 mm, que se hicieron girar a una velocidad de 4 MHz bajo el ángulo mágico. Los espectros, de pulso simple, se registraron usando pulsos de 10° , optimizando el tiempo entre pulsos, d1, a 6 segundos. Los desplazamientos químicos para ^{89}Y se refieren a una disolución 1 M de YCl_3 .

Los espectros tanto de ^{29}Si como de ^{89}Y se simularon con el programa *dmfit*,¹¹ que permitió ajustar el desplazamiento químico, la amplitud, anchura y relación gaussiana/lorentziana de cada señal. Los desplazamientos químicos isotrópicos se pudieron obtener fácilmente usando el programa anteriormente mencionado, debido a la escasa anisotropía de desplazamiento químico existente en dichos espectros y a que la velocidad de giro fue suficiente para eliminar las bandas laterales de rotación.

III.C ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El método sol-gel empleado para la síntesis de los miembros de los sistemas $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ emplea como fuente de lutecio, itrio y escandio los nitratos de las tierras raras correspondientes. Dichas sales son higroscópicas y se presentan comercialmente con un cierto grado de hidratación, desconocido y variable. Para determinar la cantidad exacta de moléculas de agua por fórmula que presentan dichos nitratos se usó el análisis termogravimétrico, técnica basada en el registro de la masa de una muestra conforme se somete a un proceso de calentamiento. Se puede estimar el número de dichas moléculas de agua teniendo en cuenta el peso inicial y final de la muestra, considerando que tras la descomposición aparece como único producto final el óxido de la tierra rara RE_2O_3 , con pérdida de agua y de diferentes óxidos de nitrógeno en forma gaseosa.

Las experiencias se llevaron a cabo en un equipo DTA/TG Seiko, calentando hasta 900°C con una velocidad de 3°C·min⁻¹. Conociendo las masas iniciales y finales (m_{inicial} y m_{final} , respectivamente), la masa atómica de la tierra rara (M_{RE}) y la molecular del óxido ($M_{\text{RE}_2\text{O}_3}$), es posible, haciendo cálculos sencillos de estequiometría, estimar el número de moléculas de agua del nitrato, y, según:

$$y (H_2O) = \frac{m_{\text{inicial}} \cdot M_{\text{RE}_2\text{O}_3}}{18 \cdot m_{\text{final}}} - \frac{M_{\text{RE}} + 186}{18}$$

A modo de ejemplo se muestra en la figura 2 el diagrama termogravimétrico realizado al nitrato de itrio de partida. Se puede considerar que hasta 200°C la pérdida de peso se debe a la evaporación del agua de hidratación, y de esa temperatura en adelante, a la pérdida de los nitratos en forma de óxidos de nitrógeno.

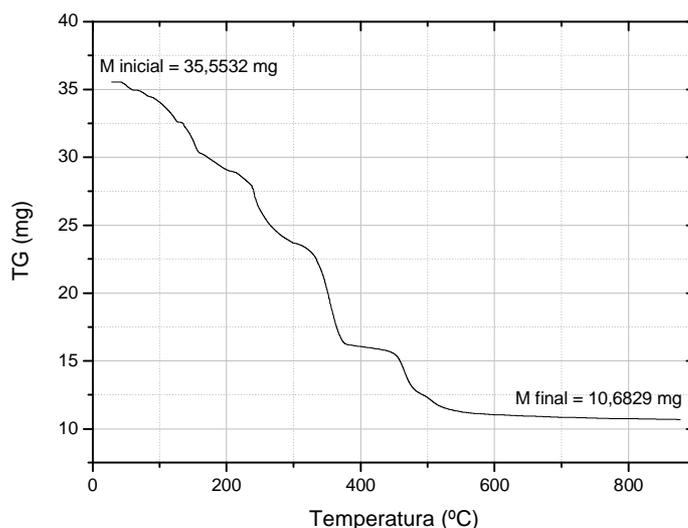


Figura 2: Diagrama termogravimétrico del nitrato de itrio de partida

III.D FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La Fluorescencia de Rayos X permite determinar la composición química global de una muestras y ha sido usada puntualmente a lo largo de esta memoria. Las medidas se realizaron en un equipo X Siemens SRS-300 en el Servicio de Rayos X del CICIC,

cuantificando la cantidad de cada elemento a partir de las líneas de emisión K_{α} del silicio e itrio y L_{α} del lutecio.

III.E MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía TEM es una técnica usada con propósito complementario en la presente Tesis Doctoral. Esta técnica proporciona información acerca de la morfología, microestructura y tamaño de las partículas de una muestra.¹² El uso conjunto de otras técnicas acopladas al microscopio, como el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), aporta información cristalográfica y química de las muestras. En esta Tesis Doctoral se ha usado esta técnica con el objetivo de conocer la morfología de los granos de las muestras así como de obtener información sobre la homogeneidad química.

Las medidas se llevaron a cabo en un microscopio Philips 200 CM equipado con un analizador de EDX Philips DX4. Las muestras se dispersaron previamente en etanol por sonicación y se dispusieron sobre un soporte de cobre.

III.F REFERENCIAS

- ¹ H. M. Rietveld , A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **1969**, 2, 65-71.
- ² D.E. Cox, J.B. Hastings, W. Thomlinson y C. T. Prewitt, Application of synhrotron radiation to high-resolution powder diffraction and Rietveld refinement, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, **1983**, 208, 573-578.
- ³ R.A. Young, P.E. Mackie y R.B. Von Dreele, Application of pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns, *Journal of Applied Crystallography*, **1977**, 10, 262-269.
- ⁴ J.O. Thomas y G. Malmros, Least-squares structure refinement baed on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitomer, *Journal of Applied Crystallography*, **1977**, 10, 7-11.
- ⁵ A.Le Bail, H. Duroy y J.L Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin*, **1988**, 23, 447-452.
- ⁶ Phillips Analytical B.V, versión 1.0, Amelo, The Netherlands, **2001**.
- ⁷ A.C. Larson y R.B. Von Dreele, *GSAS: General Structural Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM. The Regents of the University of California, **1994**.
- ⁸ TOPAS, versión 2.1, Bruker AXS, Service Pack 2, **2000**.
- ⁹ Alberto Escudero Belmonte, Resonancia Magnética Nuclear aplicada al Estado Sólido, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **2004**, 100, 2, 27-36.
- ¹⁰ R.K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D.M. Granty y R.K. Harris, (eds.), vol. 5, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1996**.
- ¹¹ D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan y G.Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40, 70-76.
- ¹² D.B. Willians y C.B. Cate, *Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science*. Ed Plenum Press, New York, **1996**.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**IV.A ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE LOS
POLIMORFOS DE $Y_2Si_2O_7$**

Objetivos

El objetivo del presente capítulo consiste en describir las estructuras de los diferentes polimorfos de $Y_2Si_2O_7$, a partir de datos de difracción recogidos en la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), así como de nuevos datos procedentes del análisis de los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si y de ^{89}Y registrados para tal fin en la presente Tesis Doctoral. Adicionalmente, se establecen correlaciones entre el desplazamiento químico de MAS-NMR de ^{89}Y y los datos cristalográficos de los diferentes polimorfos de disilicato de itrio.

Con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, se ha procedido a la síntesis de los diferentes polimorfos de $Y_2Si_2O_7$ mediante los métodos y procedimientos que permitieran obtener cada uno de ellos de manera aislada. Se hace constar que no es un objetivo del presente capítulo la determinación de las temperaturas de transición entre los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$, ya que ello se trata, con detalle, en el capítulo siguiente.

IV.A.I INTRODUCCIÓN

La estructura de los polimorfos de $RE_2Si_2O_7$, con excepción del polimorfo α , consiste en unidades de $[Si_2O_7]^{6-}$ basadas en dos tetraedros de SiO_4 que comparten un vértice, variando el ángulo Si-O-Si de un polimorfo a otro. Según la clasificación de Liebau,¹ se trata de entornos de silicio Q^1 , donde Q hace referencia a un tetraedro de SiO_4 y el superíndice aporta información sobre el número de vértices compartidos con otros tetraedros. El polimorfo α - $RE_2Si_2O_7$, por su parte, presenta la estequiometría media de disilicato, pero está formado por unidades de SiO_4 aisladas, entornos Q^0 , y cadenas de Si_3O_{10} , con entornos Q^1 y Q^2 . Todos estos entornos de silicio se encuentran representados en la figura 1.

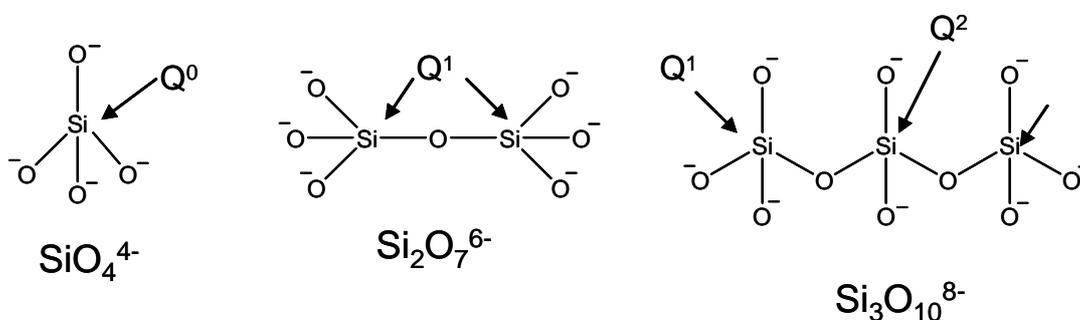


Figura 1: Representación esquemática de los diferentes tipos de entornos de silicio estudiados en esta memoria según la clasificación de Liebau¹

Aunque la mayor parte de las estructuras de los polimorfos de los disilicatos de tierras raras se encuentran bien descritas en la bibliografía, existe aún cierta controversia respecto a los polimorfos del disilicato de itrio. Así, por ejemplo, se han encontrado en la bibliografía dos descripciones del polimorfo δ - $Y_2Si_2O_7$, que difieren fundamentalmente en el número de sitios cristalográficos de itrio, como se detallará en la sección correspondiente del presente capítulo. Por otra parte, la única descripción cristalográfica del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$ encontrada en la bibliografía, no es compatible con el espectro de MAS-NMR de ^{89}Y de ese mismo polimorfo. Estos problemas surgieron en el curso de la presente investigación, cuando se procedió a identificar los polimorfos aparecidos en los sistemas binarios conteniendo $Y_2Si_2O_7$. Se vio pues la necesidad de incluir en la presente Tesis Doctoral un capítulo inicial donde se abordaran los aspectos mencionados.

IV.A.II SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Se procedió a la síntesis de los diferentes polimorfos de $Y_2Si_2O_7$ mediante los métodos y procedimientos que permitieran obtener cada uno de los polimorfos de manera aislada. No se pretende establecer en este capítulo temperaturas de transición entre polimorfos o campos de estabilidad de los mismos, puesto que ello constituye uno de los objetivos del siguiente capítulo, sino simplemente de obtener cada polimorfo puro y aislado de los demás para proceder, a continuación, a su estudio estructural.

Todos los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$, excepto el γ , se sintetizaron siguiendo un método cerámico. Se mezclaron en etanol cantidades estequiométricas de SiO_2 y de $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, en relación molar 1:1, dejando la mezcla bajo agitación durante 2 horas. Seguidamente, se eliminó el etanol tras calentamiento a $60^\circ C$ durante un día. Los nitratos fueron eliminados calcinando la mezcla de sólidos a $500^\circ C$ durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de $5^\circ C \cdot min^{-1}$. El polvo resultante se dividió en cuatro porciones, calentando cada una de ellas a diferentes temperaturas y periodos de tiempo, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Temperaturas y tiempos de calcinación para la síntesis de los distintos polimorfos de $Y_2Si_2O_7$.

Temperatura	Tiempo	Polimorfo de $Y_2Si_2O_7$ obtenido
1100 °C	10 días	α
1300 °C	48 horas	β
1550 °C	24 horas	γ
1650 °C	24 horas	δ

El polimorfo γ se sintetizó mediante un procedimiento hidrotermal. La velocidad de la reacción entre SiO_2 e $Y(NO_3)_3$ es extremadamente lenta a las temperaturas en las que dicho polimorfo es estable, por debajo de $1000^\circ C$, lo que imposibilita su síntesis mediante un método cerámico. Para su síntesis mediante el mencionado método hidrotermal se usó como fuente de silicio una arcilla, saponita, en contacto con una disolución 0,1 M de $Y(NO_3)_3$.² La mezcla, dentro de un reactor, se calentó a $365^\circ C$, obteniéndose en exclusiva el polimorfo γ .

La presencia de un único polimorfo en cada caso fue confirmada mediante difracción de rayos X.

IV.A.III ESTRUCTURA GENERAL DE LOS POLIMORFOS DE $RE_2Si_2O_7$ (RE = TIERRA RARA)

IV.A.III.I ESTRUCTURA DEL POLIMORFO γ - $Y_2Si_2O_7$

Se ha encontrado una única descripción cristalográfica de este polimorfo en un artículo publicado por Batalieva y Pyatenko³ en 1972, la cual se halla recogida, a su vez, en la base ICSD bajo la entrada 28004 y en la carta de difracción JCPDS 32-1448. Los parámetros de celda unidad se muestran en la tabla 2. Según dicha descripción, la estructura presenta simetría monoclinica con grupo espacial $P2_1/m$. Consta de unidades $[Si_2O_7]^{6-}$ con un ángulo Si-O-Si de 134° . Los tetraedros de silicio comparten todos sus oxígenos, excepto el puente, con los octaedros YO_6 . Según esta descripción, la celda unidad, representada en la figura 2, presenta dos sitios cristalográficos de itrio igualmente poblados, de simetría octaédrica distorsionada, y otros dos de silicio.

Tabla 2: Parámetros de red del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$ ³

a (Å)	7,50	α	90°
b (Å)	8,06	β	112°
c (Å)	5,02	γ	90°

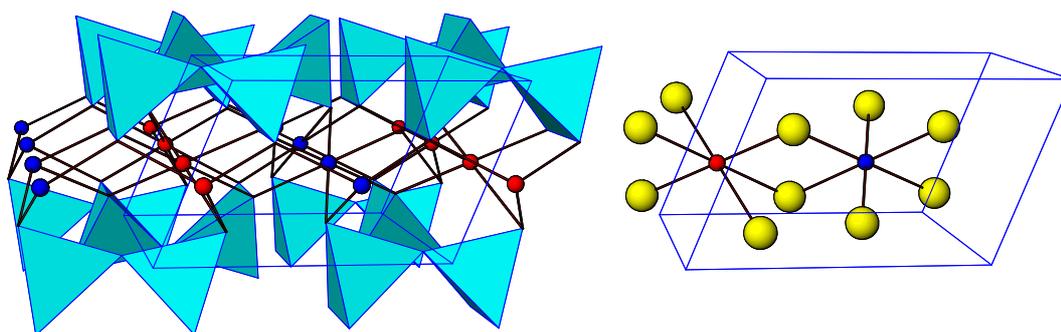


Figura 2: Izquierda, estructura del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$, los puntos representan los átomos de itrio y los tetraedros, unidades de SiO_4 ; derecha, coordinación del itrio en el polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$.

El diagrama de difracción de rayos X del compuesto γ - $Y_2Si_2O_7$, sintetizado en las condiciones descritas en la sección correspondiente del presente capítulo, se presenta

en la figura 3 y está de acuerdo con el calculado a partir de los datos de Batalieva y Pyatenko,³ como se observa en dicha figura.

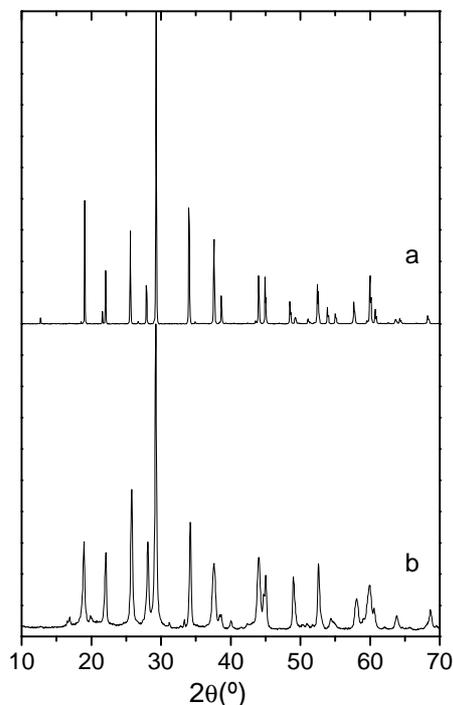


Figura 3: Diagramas de difracción de rayos X de γ - $Y_2Si_2O_7$ (a) calculado empleando los datos de Batalieva y Pyatenko,³ (b) experimental. La anchura de línea en (a) es arbitraria.

El espectro de MAS-NMR de ^{29}Si de dicho polimorfo, publicado en el seno del grupo de investigación en el que se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral,² está de acuerdo con la descripción cristalográfica de Batalieva y Pyatenko,³ ya que presenta dos señales de ^{29}Si con desplazamiento químico de -83,7 y -85,2 ppm, correspondientes a los dos sitios de silicio en la celda unidad. Sin embargo, el espectro de MAS-NMR de ^{89}Y de dicho polimorfo (figura 4), publicado por primera vez en la presente Memoria, presenta una única señal de itrio, centrada en 118,14 ppm, con una anchura a media altura de 60,0 Hz, lo que sugiere la presencia de una única posición cristalográfica de itrio en la estructura, en desacuerdo evidente con la descripción de Batalieva y Pyatenko.³ En el caso en que la celda unidad de γ - $Y_2Si_2O_7$ contuviera dos sitios de itrio diferentes, se esperarían dos resonancias separadas en el espectro de MAS-NMR, incluso en el caso en que ambos sitios tuvieran el mismo número de coordinación. Este es el caso, por ejemplo, del óxido de itrio cúbico (c - Y_2O_3), que muestra dos resonancias

bien resueltas de ^{89}Y en el espectro de MAS-NMR (separadas 41,5 ppm una de la otra) correspondientes a dos sitios cristalográficos diferentes de Y en la celda unidad, ambos con número de coordinación 6 y distancias medias Y-O tan próximas como 2,283 Å y 2,284 Å.⁴ En consecuencia, se requiere una revisión de la estructura del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$, que se encuentra en progreso en el seno del grupo donde se ha llevado a cabo la presente Tesis Doctoral.

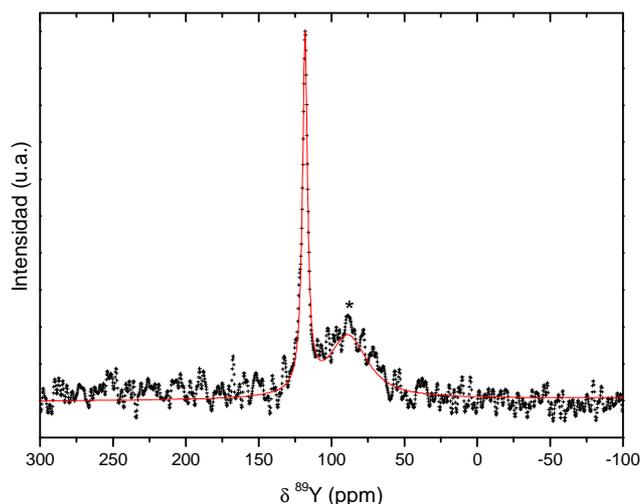


Figura 4: Espectro experimental (cruces) y simulado (trazo sólido, rojo) de MAS-NMR de ^{89}Y de γ - $Y_2Si_2O_7$. El asterisco indica una banda causada por el itrio presente en el rotor, compuesto por *zircona* estabilizada por *ytria*.

IV.A.III.II ESTRUCTURA DEL POLIMORFO α - $Y_2Si_2O_7$

La estructura del polimorfo α - $Y_2Si_2O_7$ no se encuentra descrita en la bibliografía; sin embargo es de esperar que sea muy similar a la de α - $Ho_2Si_2O_7$, dado el parecido de los radios iónicos de ambos iones trivalentes para número de coordinación 8, de 1,019 Å para el Y (III) y de 1,015 Å para el Ho (III).⁵ α - $Ho_2Si_2O_7$ ^{6,7} presenta simetría triclínica, y grupo espacial $P\bar{1}$. Está formado por cadenas de $[Si_3O_{10}]^{8-}$, constituidas por tres tetraedros de SiO_4 con entornos Q^1 y Q^2 , y tetraedros aislados de $[SiO_4]^{4-}$ (entornos Q^0). La combinación de estos diferentes entornos de silicio da la composición media de disilicato, Si_2O_7 . Este polimorfo presenta 4 posiciones de tierra rara, con número de coordinación 8, y otras 4 de silicio por celda unidad (ver representación esquemática en figura 5).

La ficha JCPDS número 38-0223⁸ presenta el patrón de difracción de rayos X para el propio α - $Y_2Si_2O_7$, y constituye la única referencia bibliográfica en la que aparecen los parámetros de la celda unidad de este polimorfo del disilicato de itrio (tabla 3).

Tabla 3: Datos cristalográficos del polimorfo α - $Y_2Si_2O_7$ ⁸

a (Å)	6,59	α	94,0°
b (Å)	6,60	β	89,2°
c (Å)	12,25	γ	93,1°

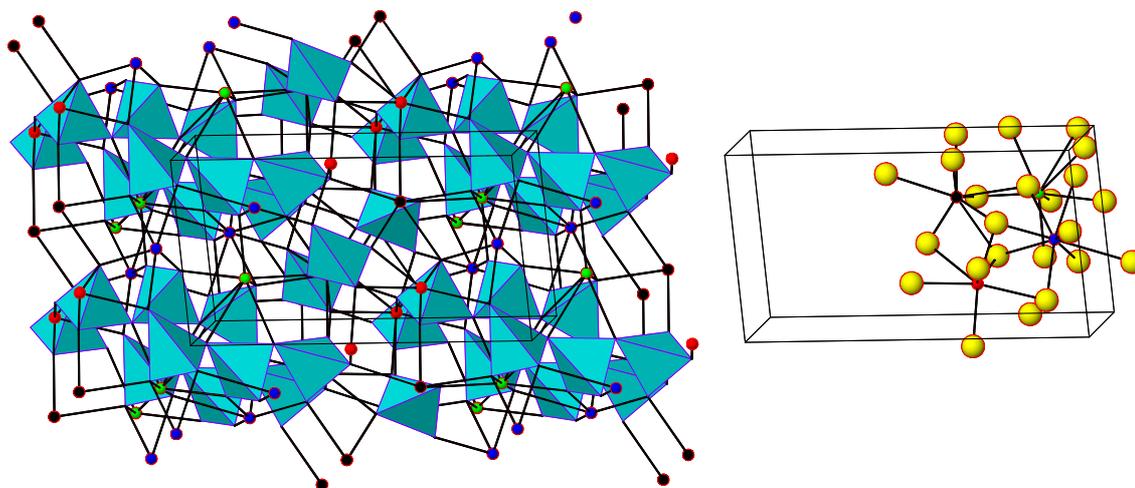


Figura 5: Izquierda, estructura del polimorfo α - $Ho_2Si_2O_7$, isoestructural con α - $Y_2Si_2O_7$. Los puntos representan los átomos de holmio y los tetraedros, unidades de SiO_4 ; derecha, coordinación del holmio en el polimorfo α - $Ho_2Si_2O_7$.

Los datos de MAS-NMR de ^{29}Si publicados en la bibliografía para α - $Y_2Si_2O_7$ ⁹ confirman el carácter isoestructural con α - $Ho_2Si_2O_7$, ya que el espectro muestra cuatro señales de silicio centradas a -80,96, -82,43, -83,41 y -84,95 ppm, debidas a los cuatro sitios cristalográficos de silicio existentes en la celda unidad.

La figura 6 muestra el espectro de MAS-NMR de ^{89}Y del polimorfo α - $Y_2Si_2O_7$, donde se aprecian cuatro resonancias bien resueltas, en un rango espectral de unas 130 ppm, de acuerdo con las cuatro posiciones cristalográficas de tierra rara descritas para este polimorfo. El espectro presentado aquí mejora sensiblemente el publicado con anterioridad por Dupree y Smith,¹⁰ el cual muestra una única banda ancha de itrio a 114 ppm con una anchura de 110 Hz. En el espectro presentado en la figura 6 se observan dos señales adicionales de intensidad baja, marcadas como X2, correspondientes a $X_2Y_2SiO_5$, subproducto que suele aparecer en la síntesis de disilicatos de tierras raras. La

posición de estas dos señales se empleará posteriormente para completar el análisis de la influencia de los factores estructurales en el desplazamiento químico de las señales de ^{89}Y .

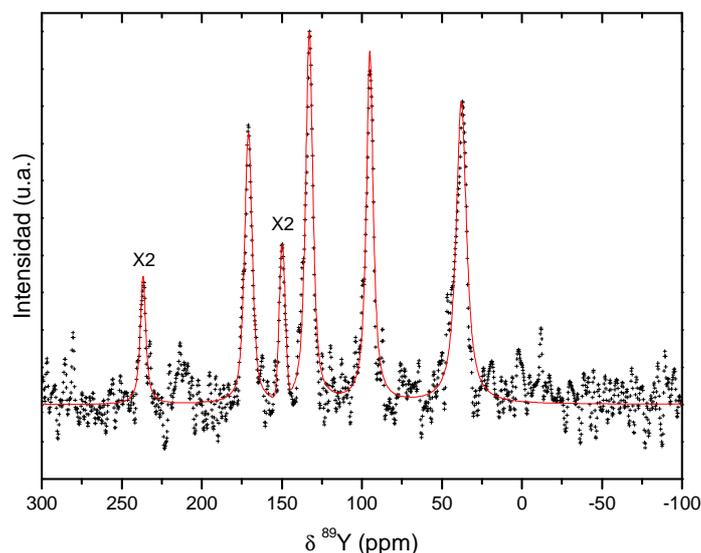


Figura 6: Espectro experimental (cruces) y simulado (trazo sólido, rojo) de MAS-NMR de ^{89}Y de α - $Y_2Si_2O_7$. X2 = X2- Y_2SiO_5 .

IV.A.III.III ESTRUCTURA DEL POLIMORFO β - $Y_2Si_2O_7$

El polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$ es isoestructural con el mineral thorvietita ($Sc_2Si_2O_7$) y su estructura se ha representado en la figura 7. La estructura de β - $Y_2Si_2O_7$ ha sido descrita recientemente por Redhammer y Roth¹¹ en el grupo espacial $C2/m$ del sistema monoclinico. La celda unidad presenta un sitio de itrio y otro sitio de silicio. El itrio presenta coordinación octaédrica, mientras que los silicios forman unidades Q^1 con un ángulo Si-O-Si de 180 grados. La estructura cristalográfica se encuentra registrada en la base ICSD bajo la entrada 281312 y sus datos de difracción se pueden encontrar en la carta JCPDS 38-0440. Los parámetros de la celda unidad se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Parámetros de la celda unidad de β - $Y_2Si_2O_7$

a (Å)	6,8691
b (Å)	8,9600
c (Å)	4,7168
β (°)	101,073

Los datos de MAS-NMR de ^{29}Si , publicados por Parmentier et al.,⁹ son coherentes con estos datos estructurales, ya que el espectro muestra una única señal de silicio, centrada a -93,7 ppm, de acuerdo con el único sitio cristalográfico de Si en la celda unidad. El espectro de MAS-NMR de ^{89}Y de β - $Y_2Si_2O_7$ se recoge en la figura 8 y muestra, además de las ya comentadas señales de X2- Y_2SiO_5 , una única señal a 207,31 ppm, con una anchura de 40,5 Hz. Este dato confirma la descripción cristalográfica del polimorfo β a partir de datos de difracción, que indica la presencia de un único sitio cristalográfico de itrio en la celda unidad.¹¹

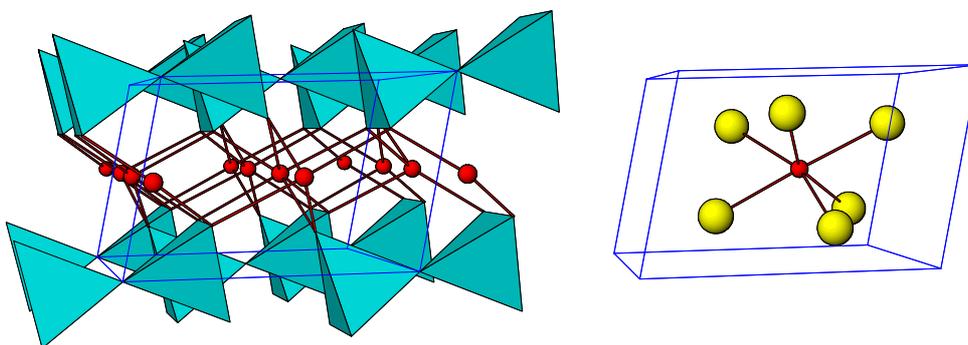


Figura 7: Izquierda, estructura del polimorfo β - $Y_2Si_2O_7$, los puntos representan los átomos de itrio y los tetraedros, las unidades de SiO_4 ; derecha, coordinación del itrio en el polimorfo β - $Y_2Si_2O_7$

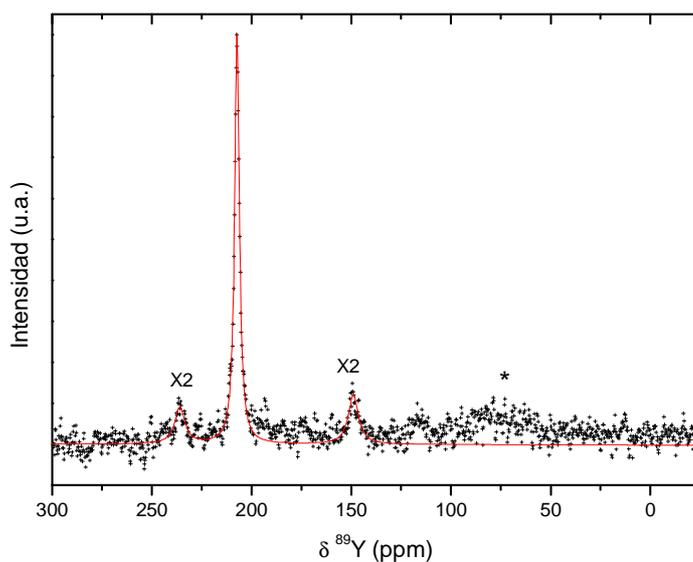


Figura 8: Espectro experimental (cruces) y simulado (trazo sólido, rojo) de MAS-NMR de ^{89}Y de β - $Y_2Si_2O_7$. X2 = X2- Y_2SiO_5 . El asterisco indica una banda causada por el itrio presente en el rotor, compuesto por *zircona* estabilizada por *yttria*.

IV.A.III.IV ESTRUCTURA DEL POLIMORFO γ - $Y_2Si_2O_7$

La estructura de γ - $Y_2Si_2O_7$ fue descrita por Christensen¹² bajo el grupo espacial de simetría monoclinica $P2_1/c$, a partir de datos de difracción de neutrones sobre polvo. Consta de dos tetraedros de SiO_4 que comparten un vértice para formar unidades $[Si_2O_7]^{6-}$ con un ángulo Si-O-Si de 172° . La celda unidad, que aparece representada en la figura 9, presenta un único sitio cristalográfico de itrio, con coordinación octaédrica distorsionada, y otro de silicio. Los parámetros de red se muestran en la tabla 5 y los datos de difracción se encuentran en la carta JCPDS número 42-0167. Esta descripción no se encuentra registrada en el ICSD.

Tabla 5: Datos cristalográficos de γ - $Y_2Si_2O_7$ ¹²

a (Å)	4,6916
b (Å)	10,8521
c (Å)	5,5872
β (°)	96,04

El espectro de MAS-NMR de ^{29}Si de este polimorfo muestra una única señal centrada a $-92,7$ ppm,⁹ de acuerdo con la estructura anteriormente descrita. El espectro de MAS-NMR de ^{89}Y se muestra en la figura 10 y presenta una señal única situada a $198,9$ ppm con una anchura de $35,4$ Hz. El espectro publicado previamente por Dupree y Smith¹⁰ contiene también una única señal de ^{89}Y , pero su anchura a media altura es doble de la mostrada en la figura 10. La mejor resolución de la señal permite confirmar la estructura cristalográfica del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$ descrita por Christensen,¹² que presenta un único sitio cristalográfico de itrio en la celda unidad.

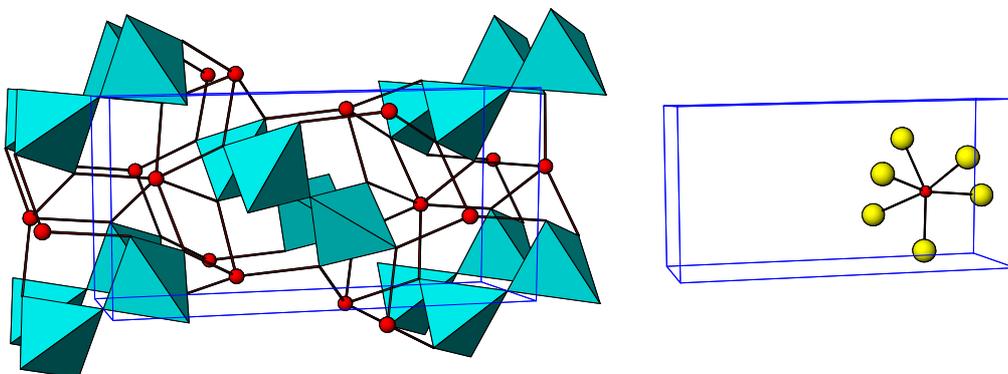


Figura 9: Izquierda, estructura del polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$, los puntos representan los átomos de itrio y los tetraedros, unidades de SiO_4 ; derecha, coordinación del itrio en el polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$

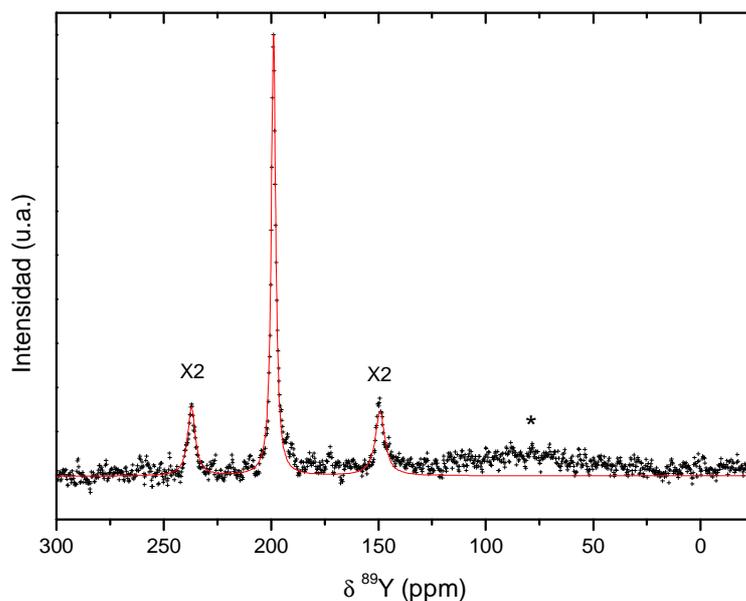


Figura 10: Espectro experimental (cruces) y simulado (trazo sólido, rojo) de MAS-NMR de ^{89}Y de γ - $Y_2Si_2O_7$. X2 = X2- Y_2SiO_5 . El asterisco indica una banda causada por el itrio presente en el rotor, compuesto por *zircona* estabilizada por *ytria*.

IV.A.III.V ESTRUCTURA DEL POLIMORFO δ - $Y_2Si_2O_7$

Los datos de difracción de este compuesto se encuentran recogidos en la carta JCPDS número 42-0168. En cuanto a la descripción cristalográfica del mismo, se han encontrado en la bibliografía dos descripciones diferentes. En ambas, la celda unidad presenta dos sitios cristalográficos de silicio, con entornos tipo Q^1 ; sin embargo, los autores difieren en cuanto al número de sitios cristalográficos de itrio. Así, en 1990 Dias et al.,¹³ a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal, asignaron al polimorfo δ - $Y_2Si_2O_7$ el grupo espacial ortorrómbico $Pnam$, describiendo un único sitio cristalográfico de itrio en la celda unidad, con número de coordinación 7, y un ángulo Si-O-Si de 158° . Esta descripción se encuentra recogida en el ICSD bajo la entrada 33721. Posteriormente, Christensen, en 1994,¹⁴ empleando datos procedentes de difracción de neutrones a partir de polvo, asignó a dicho polimorfo el grupo espacial $Pna2_1$, de simetría también ortorrómbica, con dos sitios cristalográficos de itrio de número de coordinación 7 y un ángulo Si-O-Si de $150,4^\circ$. Los parámetros de red de ambas descripciones se presentan en la tabla 6. Ambas estructuras aparecen representadas en la figura 11.

Tabla 6: Parámetros de la celda unidad ortorrómbica del polimorfo δ - $Y_2Si_2O_7$

	Dias ¹³	Christensen ¹⁴
a (Å)	13,665	13,665
b (Å)	5,016	5,017
c (Å)	8,139	8,149

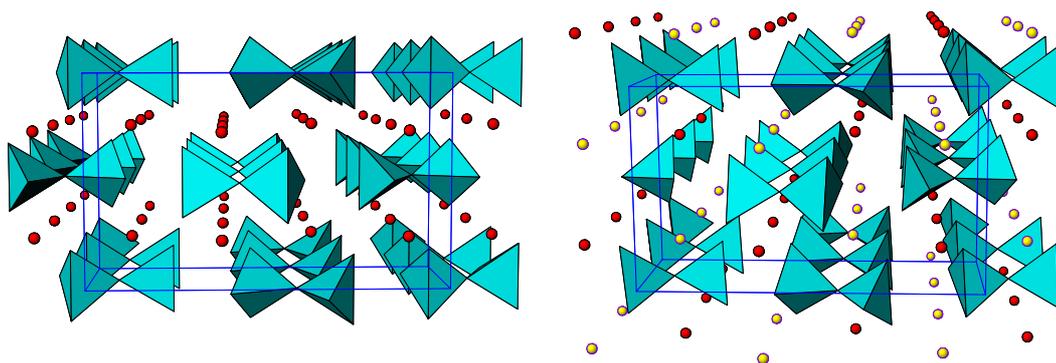


Figura 11: Estructura del polimorfo δ - $Y_2Si_2O_7$ según Dias et al.¹³ (izquierda) y Christensen et al.¹⁴ (derecha). En ambos casos los puntos representan los átomos de itrio y los tetraedros, unidades de SiO_4 .

Los diagramas de difracción de rayos X teóricos, calculados con la ayuda del programa GSAS a partir de ambas descripciones, se presentan en la figura 12, junto con el diagrama experimental obtenido en el presente estudio a partir de la muestra sintetizada según se describe en la sección IV.A.II *Síntesis de las muestras*. La gran similitud entre los diagramas teóricos correspondientes a ambas descripciones no permite descifrar cuál de ellas es la correcta. La Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si , tampoco permite discernir entre ambas descripciones, puesto que los dos autores describen dos sitios distintos de silicio en la celda unidad, como reflejan las dos resonancias del espectro publicado por Parmentier et al.,⁹ centradas en -81,1 y -82,7 ppm. Sin embargo, el espectro de MAS-NMR de ^{89}Y permite confirmar que la descripción de Dias et al. es la correcta, puesto que muestra, como se observa en la figura 13, una sola señal estrecha centrada en 121,1 ppm (FWHH = 33,9 Hz) compatible con un único sitio cristalográfico de itrio en la celda unidad.

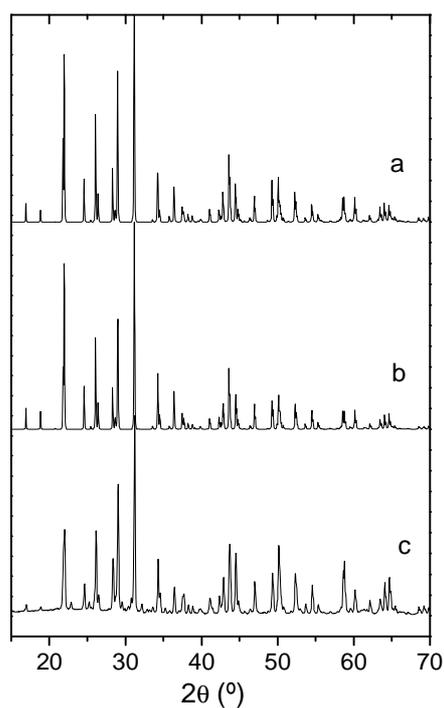


Figura 12: Diagramas de difracción de δ - $Y_2Si_2O_7$. (a) Calculado según la descripción de Christensen et al.,¹² (b) calculado según la descripción de Dias et al.,¹³ (c) experimental. La anchura de línea en (a) y (b) es arbitraria.

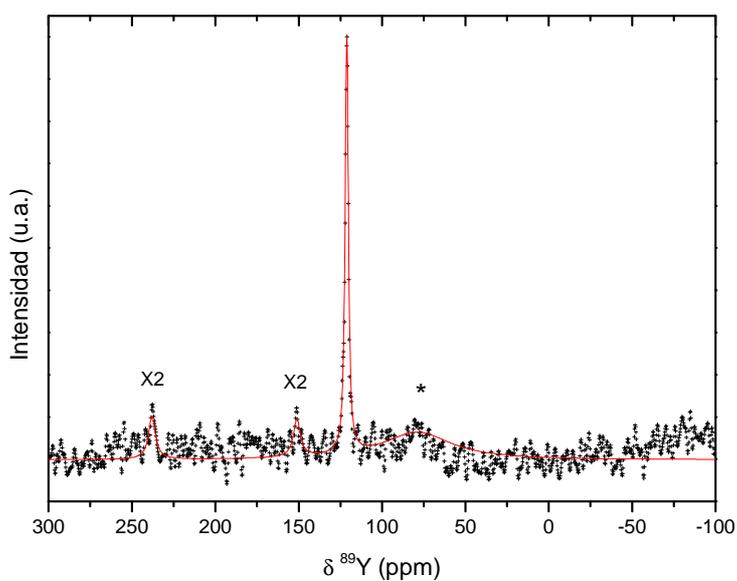


Figura 13: Espectro experimental (cruces) y simulado (trazo sólido, rojo) de MAS-NMR de ^{89}Y de δ - $Y_2Si_2O_7$. X2 = X2- Y_2SiO_5 . El asterisco indica una banda causada por el itrio presente en el rotor, compuesto por zircona estabilizada por ytria.

IV.A.III.VI CORRELACIÓN ENTRE DATOS CRISTALOGRAFICOS Y EL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE ^{89}Y EN LOS POLIMORFOS DE $Y_2Si_2O_7$.

En la presente sección se analiza el efecto de los factores estructurales (número de coordinación del itrio y distancias Y-O) en la posición de la señal de resonancia magnética nuclear de ^{89}Y de cada uno de los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$.

Los resultados de la simulación para los diferentes espectros MAS-NMR de ^{89}Y de los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$, así como los datos cristalográficos existentes en la bibliografía comentada en los apartados anteriores para cada uno de ellos, se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Datos cristalográficos de los diferentes polimorfos de $Y_2Si_2O_7$ y parámetros de los espectros de ^{89}Y MAS-NMR obtenidos en este capítulo (δ = desplazamiento químico y FWHH= anchura a media altura). Los datos cristalográficos de α - $Y_2Si_2O_7$ se han tomado de los descritos para α - $Ho_2Si_2O_7$.⁶

Polimorfo	Datos cristalográficos			Datos de ^{89}Y MAS NMR	
	Nº de sitios cristalográficos de Y	Nº de coordinación de Y	Distancia media Y-O (Å)	δ ^{89}Y (ppm)	FWHH (Hz)
γ - $Y_2Si_2O_7$ ³	2	6	2,355 2,290	118,14	60,0
α - $Y_2Si_2O_7$	4	8	2,418 2,422 2,461 2,471	170,80 132,93 95,06 37,73	84,2 78,8 74,7 114,1
β - $Y_2Si_2O_7$ ¹¹	1	6	2,265	207,31	40,5
γ - $Y_2Si_2O_7$ ¹²	1	6	2,281	198,89	35,4
δ - $Y_2Si_2O_7$ ¹³	1	7	2,340	121,14	33,9
X1- Y_2SiO_5 ¹⁵	2	7 9	2,390 2,456	215,1 73,9	7,1 10,6
X2- Y_2SiO_5 ¹⁶	2	6 7	2,268 2,349	237,1 149,5	52,8 56,7

Para α - $Y_2Si_2O_7$, cuya estructura no se ha descrito aún, se han tomado los datos publicados para α - $Ho_2Si_2O_7$,⁶ por las razones expuestas anteriormente. Valga como aval para ello que la media de las distancias Y-O en δ - $Y_2Si_2O_7$ es idéntica a la presentada en

δ - $Ho_2Si_2O_7$. Se han añadido también a la tabla los datos de los dos polimorfos de oxitortosilicato de itrio (X1 y X2- Y_2SiO_5) que, si bien no forman parte de la presente Memoria, permiten establecer correlaciones interesantes.

En general, un incremento en el número de coordinación de un catión M se asocia a un enlace M-O con menor fuerza electrostática de Pauling, es decir, un enlace con más carácter iónico,¹⁷ lo que produce un desplazamiento de la señal de resonancia de ^{89}Y a frecuencias más bajas.¹⁸ Este criterio se ha usado para asignar los desplazamientos químicos de ^{89}Y correspondientes a X1- y X2- Y_2SiO_5 , presentadas en la tabla 7, de manera que, cuando en un mismo compuesto el itrio presenta dos números de coordinación diferentes, se asignan los valores más bajos de desplazamiento químico a los itrios de mayor número de coordinación. En la figura 14 se han representado los números de coordinación del itrio frente al valor de desplazamiento químico de ^{89}Y .

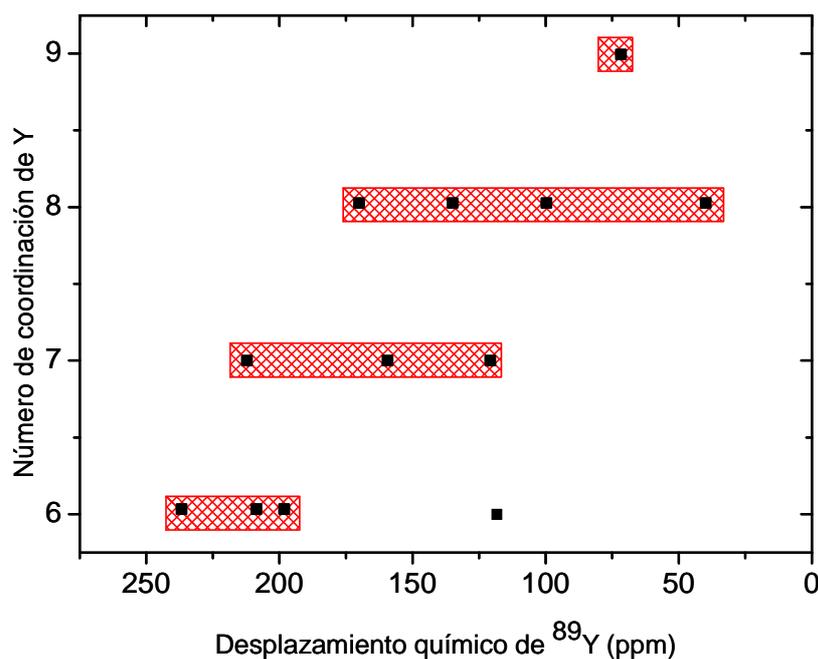


Figura 14: Número de coordinación del itrio en los diferentes polimorfos de $Y_2Si_2O_7$ e Y_2SiO_5 frente al desplazamiento químico isotrópico de ^{89}Y . El punto de número de coordinación 6 y $\delta = 118$ ppm, correspondiente a γ - $Y_2Si_2O_7$ no ha sido incluido en la región de número de coordinación 6 debido a las razones explicadas en el texto.

Se observa que, conforme aumenta el número de coordinación del itrio, las señales de ^{89}Y MAS-NMR se desplazan a frecuencias más bajas, es decir, menores ppm, si bien se produce un solapamiento considerable entre los diferentes números de coordinación. Se ha observado un comportamiento similar en el sistema $Y_2O_3 - Al_2O_3$ y los autores atribuyen este resultado al 74 % de carácter iónico del enlace Y-O, que conduce a la existencia de enlaces no dirigidos y por lo tanto a una pérdida de definición del número de coordinación y/o de la influencia de sucesivas esferas de coordinación. El punto situado a 118,18 ppm y número de coordinación 6, correspondiente a γ - $Y_2Si_2O_7$ no se ha tenido en cuenta para este análisis debido al desacuerdo entre su espectro de ^{89}Y MAS-NMR y los datos cristalográficos publicados, según se comentó anteriormente.

En la figura 15 se ha representado la distancia media Y-O frente al desplazamiento químico isotrópico de ^{89}Y , observándose una disminución en el valor del desplazamiento químico con el aumento de la distancia media Y-O en los polimorfos con un solo sitio de itrio (β , γ y δ). Esta misma tendencia se ha asumido para asignar los desplazamientos químicos a las distancias Y-O en el resto de polimorfos, lo cual está también de acuerdo con la tendencia observada del decrecimiento del desplazamiento químico con el aumento en el número de coordinación. Se observan, sin embargo, dos pendientes diferentes, una para los itrios con menor número de coordinación (NC = 6 y 7, línea inferior) y otra para los de mayor número de coordinación (NC = 8 y 9, línea superior). Los datos de ^{89}Y MAS-NMR correspondientes al polimorfo γ - $Y_2Si_2O_7$ no se han incluido en la regresión lineal correspondiente a números de coordinación bajos, debido al desacuerdo existente entre la descripción cristalográfica encontrada en la bibliografía³ y el espectro de MAS-NMR de ^{89}Y , anteriormente comentado. Sin embargo, dicha línea indica que el único sitio de Y en la celda unidad de γ - $Y_2Si_2O_7$ debe ser muy similar al de mayor distancia Y-O de los dos descritos en la referencia 3.

Finalmente, se observa que el punto correspondiente al sitio de itrio de bajo número de coordinación en $X1-Y_2SiO_5$ se encuentra muy alejado del conjunto de datos correspondientes a los números de coordinación bajos del resto de silicatos de itrio y no se ha incluido para el cálculo de la recta de regresión. Este hecho podría estar indicando un posible error en la determinación estructural de la primera esfera de coordinación del

itrio descrita por Wang et al.¹⁵ de manera que o bien la distancia Y-O es inferior a la propuesta o bien el número de coordinación de dicho itrio es superior a 7.

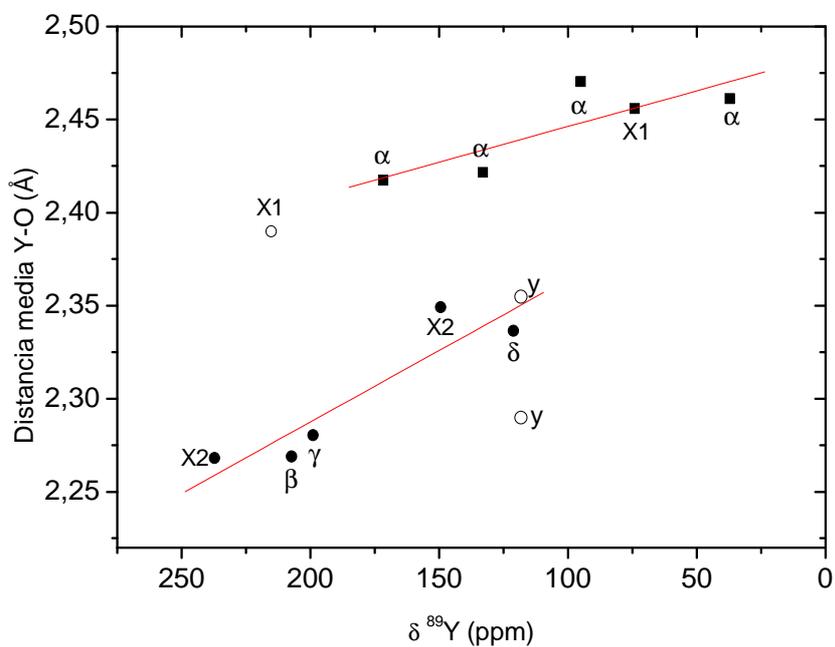


Figura 15: Distancias medias Y-O de los sitios de itrio correspondientes a los polimorfos de $Y_2Si_2O_7$ e Y_2SiO_5 frente al desplazamiento químico isotrópico de ^{89}Y . Las señales circulares en blanco no se han tenido en cuenta para estudiar las tendencias, como se ha comentado en el texto.

IV.I.IV CONCLUSIONES

1. La celda unidad de γ - $Y_2Si_2O_7$ presenta un único sitio cristalográfico de itrio, según sugiere la una única señal de resonancia observada en su espectro de ^{89}Y MAS-NMR, y no dos sitios cristalográficos distintos, según la descripción de Batalieva y Pyatenko.³
2. Las cuatro resonancias observadas en el espectro de ^{89}Y MAS-NMR de α - $Y_2Si_2O_7$ hacen compatible su estructura, aún no descrita, con la presentada por otros polimorfos de disilicato tipo α , como α - $Ho_2Si_2O_7$ y α - $Dy_2Si_2O_7$.
3. La celda unidad de δ - $Y_2Si_2O_7$ presenta un único sitio cristalográfico de itrio, siendo este hecho compatible con la descripción de la estructura en el grupo espacial $Pnam$ ¹³ y no en el grupo $Pna2_1$.¹²

IV.A.V REFERENCIAS

- ¹ F. Liebau, Structural chemistry of silicates, Editorial. F. Liebau, Springer-Verlag, Berlín, **1984**.
- ² A.I. Becerro, M. Naranjo, A.C. Perdigón y J.M. Trillo, Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of γ -yttrium disilicate, *Journal of the American Ceramic Society*, **2003**, 86, 1592-1594.
- ³ N.G. Batalieva e Y.A. Pyatenko, Artificial yttrialite (γ -phase) - representative of a new structure type in rare-earth diorthosilicate series, *Soviet Physics Crystallography*, **1972**, 16, 786.
- ⁴ B.H. O'Connor y T.M. Valentin, A neutron diffraction study of crystal structure of γ -form of yttrium sesquioxide, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B*, **1969**, 25, 2140.
- ⁵ R.D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A*, **1976**, 32, 751-767
- ⁶ J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, *Structure and Bonding*, **1973**, 13, 99-197.
- ⁷ M.E. Fleet y X. Liu, Rare earth disilicates $R_2Si_2O_7$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho): type B, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **2003**, 218, 795-801.
- ⁸ K. Liddell y D.P. Thompson, X-ray-diffraction data for yttrium silicates, *British Ceramic Transactions and Journal*, **1986**, 85, 17-22.
- ⁹ J. Parmentier, P.R. Bodart, L. Audoin, G. Massouras, D.P. Thompson, R.K. Harris, P. Goursat y J.L. Bessons, Phase transformations in gel-derived and mixed-powder-derived yttrium disilicate, $Y_2Si_2O_7$, by X-ray diffraction and Si-29 MAS NMR, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 149, 16-20.
- ¹⁰ R. Dupree y M.E. Smith, Structural influences on high-resolution γ -89 nmr-spectra of solids, *Chemical Physic Letters*, **1988**, 148, 41-44.
- ¹¹ G.J. Redhammer y G. Roth G, Beta- $Y_2Si_2O_7$, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K, *Acta Crystallographica., Sect C: Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, I103-I106.
- ¹² A.N. Christensen, R.G. Hazell y A.W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chemica Scandinavica*, **1997**, 51, 37-43.
- ¹³ H.W. Dias, F.P. Glasse, R.P. Gunwardene y R.A. Howie, The crystal structure of delta-yttrium pyrosilicate, delta- $Y_2Si_2O_7$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **1990**, 191, 117-123

¹⁴ A.N. Christensen, Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the $[Si_2O_7]^{6-}$ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1994**, 209, 7-13.

¹⁵ J.G. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao y X. Jing, Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of R_2SiO_5 (R = rare earth elements), *Materials Research Bulletin*, **2001**, 36 1855-1861.

¹⁶ B.A. Maksimov, V.V. Ilyukhin, Y.A. Kharitonov y N.V. Belov, Crystal structure of yttrium oxyorthosilicate $Y_2O_3 \cdot SiO_2 = Y_2SiO_5$ - dual function of yttrium, *Soviet Physics Crystallography, USSR*, **1971**, 15, 806.

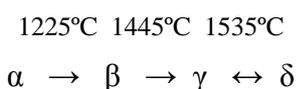
¹⁷ L. Pauling,, The Nature of the chemical bond, 3^a edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 514-518, **1960**.

¹⁸ M. Magi, E. Lippmaa y A. Samoson, Solid-state high-resolution Si-29 chemical-shifts in silicates, *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 1518-1522.

IV.B SISTEMA $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Objetivos

Según se mostró en el capítulo I, *Antecedentes y Objetivos*, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta un único polimorfo, β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, en todo el rango de temperaturas, mientras que $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ cristaliza en cinco polimorfos diferentes (γ , α , β , γ y δ) según la temperatura. Ito y Johnson¹⁷ fueron los primeros en establecer las temperaturas de transición entre los polimorfos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$:



si bien esas temperaturas varían de un autor a otro. El polimorfo de baja temperatura, γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, se observó por primera vez tras calentamiento de ytrialita,¹⁷ mineral metamórfico de disilicato de itrio. Sin embargo, existe controversia en la bibliografía en lo que respecta a la región de temperatura más baja, incluyendo a las fases γ y α , encontrándose una amplia variedad de rangos de estabilidad con la temperatura para cada una de ellas, dependiendo de las condiciones de síntesis y tipo de precursores. Si bien el estudio de esa zona de los diagramas temperatura – composición no es uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral, el lector interesado puede consultar un artículo recientemente publicado por el autor de esta memoria¹ relacionado con la estabilidad cinética y termodinámica de los polimorfos γ y α – $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Dada la variedad estructural de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ frente al único polimorfo presentado por $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, resulta interesante el estudio de las estructuras presentadas por los dos miembros del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a diferentes temperaturas, lo que constituye el objetivo del presente capítulo. Partiendo de los conocimientos actuales sobre la estructura y transiciones de fase de los miembros finales del sistema, el trabajo experimental desarrollado para alcanzar el objetivo propuesto se ha dividido en tres partes, como se muestra la figura 1:

1. Estudio del comportamiento de la muestra de composición intermedia, 50% $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + 50% $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LuYSi_2O_7), con la temperatura, con el objetivo de conocer los polimorfos presentados por dicha composición y su estabilidad con la temperatura, así como su homogeneidad química.

2. Estudio del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ según la composición a 1300°C , temperatura a la cual tanto $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ como $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presentan el polimorfo β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Se pretende discernir la existencia o no de solubilidad sólida entre ambos compuestos, inmiscibilidad o bien si existe una situación mixta, dependiente de la composición.

3. Estudio del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a altas temperaturas ($\geq 1400^\circ\text{C}$) y alto contenido en itrio ($x \geq 1,25$), región en la que $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro muestra los polimorfos de alta temperatura, γ y δ , los cuales no se observan en $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro. Esta región se delimitó tras conocer los resultados que se mostrarán en las secciones IV.B.I y IV.B.II. Por otra parte, y en el caso de observar la formación del polimorfo γ , se pretende estudiar el posible efecto que la incorporación de lutecio pueda tener en la reversibilidad de la transición $\gamma \rightarrow \beta$.

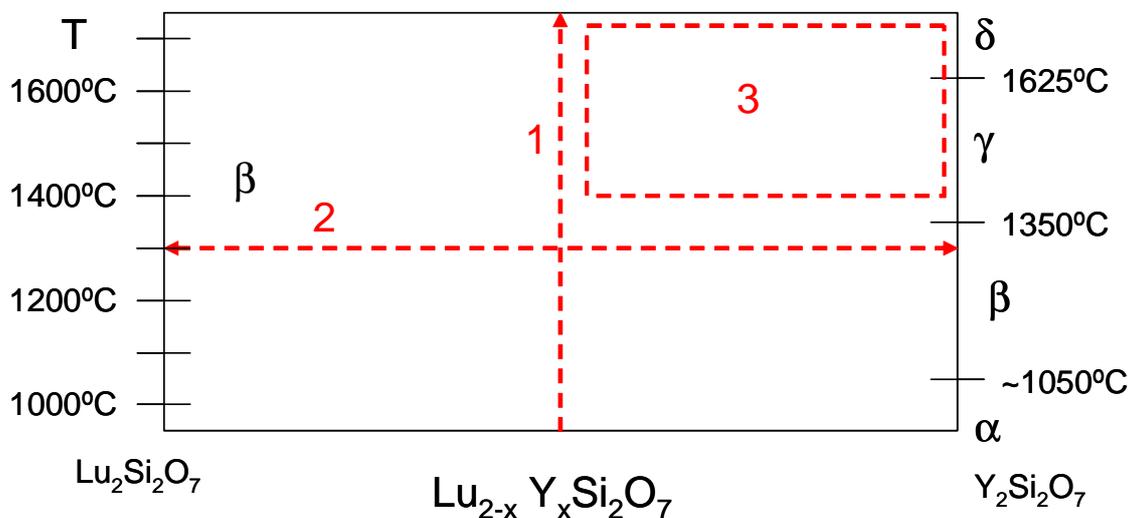


Figura 1: Diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en el que se han señalado las diferentes etapas en las que se ha dividido el trabajo experimental. Las temperaturas de transición de fase en el $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ son las obtenidas en esta Tesis Doctoral. La temperatura de transición entre los polimorfos α y β debe considerarse sólo como un dato aproximado.¹

IV.B.I ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA COMPOSICIÓN 50% $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + 50% $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LuYSi_2O_7) CON LA TEMPERATURA

IV.B.I.I. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras se sintetizaron siguiendo un método sol-gel descrito previamente en la bibliografía para la obtención de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro.² Se partió de una disolución de tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol, con una relación de volúmenes 1:3. Posteriormente se añadió dicha disolución sobre cantidades estequiométricas de nitrato de itrio, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nitrato de lutecio, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y HCl, en relación molar 0,5:0,5:0,05. La determinación del contenido en H_2O de las sales de tierras raras se realizó mediante análisis termogravimétrico, como se ha descrito en el capítulo de *Técnicas Experimentales* de la presente Memoria. La mezcla resultante se agitó a 40°C durante 72 horas, obteniéndose un gel que posteriormente fue tratado a 60°C durante una noche. Con el objetivo de eliminar los nitratos se calcinó dicho gel durante una hora a 500°C, con una velocidad de calentamiento de 1°C·min⁻¹. El xerogel obtenido, con apariencia de polvo blanco, se dividió en ocho porciones, calcinando posteriormente cada una de ellas a una temperatura diferente durante 24 horas, según se indica en la tabla 1, con una velocidad de calentamiento de 5°C·min⁻¹ en todos los casos. Una vez finalizados dichos tratamientos las muestras se dejaron enfriar libremente.

A lo largo del presente estudio surgió la necesidad de comparar los datos obtenidos para la muestra LuYSi_2O_7 con aquellos propios de los miembros puros β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, para lo cual se procedió a la síntesis de estos mediante un método de síntesis similar al descrito anteriormente pero empleando una temperatura de calcinación de 1300°C, temperatura en la que es estable el polimorfo β de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La misma temperatura se empleó para sintetizar β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, si bien en este caso el dato de la temperatura de síntesis no es crucial, ya que el compuesto $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta sólo el polimorfo β en todo el rango de temperatura, hasta su fusión.

IV.B.I.II ESTUDIO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La composición global de la muestra, concretamente la calcinada a 1000°C , se analizó mediante fluorescencia de rayos X. La relación molar Y/Lu resultó ser de 0,95(5) y la Y/Si, 0,55(5), lo que confirma la estequiometría LuYSi_2O_7 . Los valores entre paréntesis indican el error absoluto.

IV.B.I.I.III ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 2 muestra partes representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 500° , 1000° , 1100° , 1200° y 1600°C . La primera de ellas presenta un carácter claramente amorfo, no observándose ninguna señal de difracción. La muestra tratada a 1000°C muestra un conjunto de difracciones de intensidad y anchura variable. Las de mayor intensidad se asemejan a las que muestra la carta de difracción JCPDS 32-1448,³ correspondiente al polimorfo γ de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. También aparecen difracciones de menor intensidad cuya posición es parecida a la que muestra la carta JCPDS 38-0223,⁴ correspondiente al polimorfo α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Se observa igualmente otro conjunto de difracciones de baja intensidad compatible con las que aparecen en las cartas JCPDS 38-0440⁴ (β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) y 35-0326⁵ (β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). En todos los casos ni la posición ni la intensidad de las señales de difracción coinciden exactamente con las recogidas en las cartas de difracción mencionadas, sino que se observan pequeñas variaciones. El lutecio es más pequeño que el itrio y ambos presentan factores atómicos de dispersión de rayos X diferentes. Por esta razón, las diferentes posiciones e intensidades de estas señales de difracción, en comparación con las recogidas en las respectivas cartas JCPDS, parecen indicar que a 1000°C se han formado los polimorfos γ -, α - y β - de LuYSi_2O_7 , compartiendo tanto el itrio como el lutecio los mismos sitios cristalográficos. Considerando que el $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sólo presenta el polimorfo β en todo el rango de temperatura,⁶ esta observación resulta interesante, ya que indica la existencia de iones Lu (III) formando parte de estructuras tipo γ y α de $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

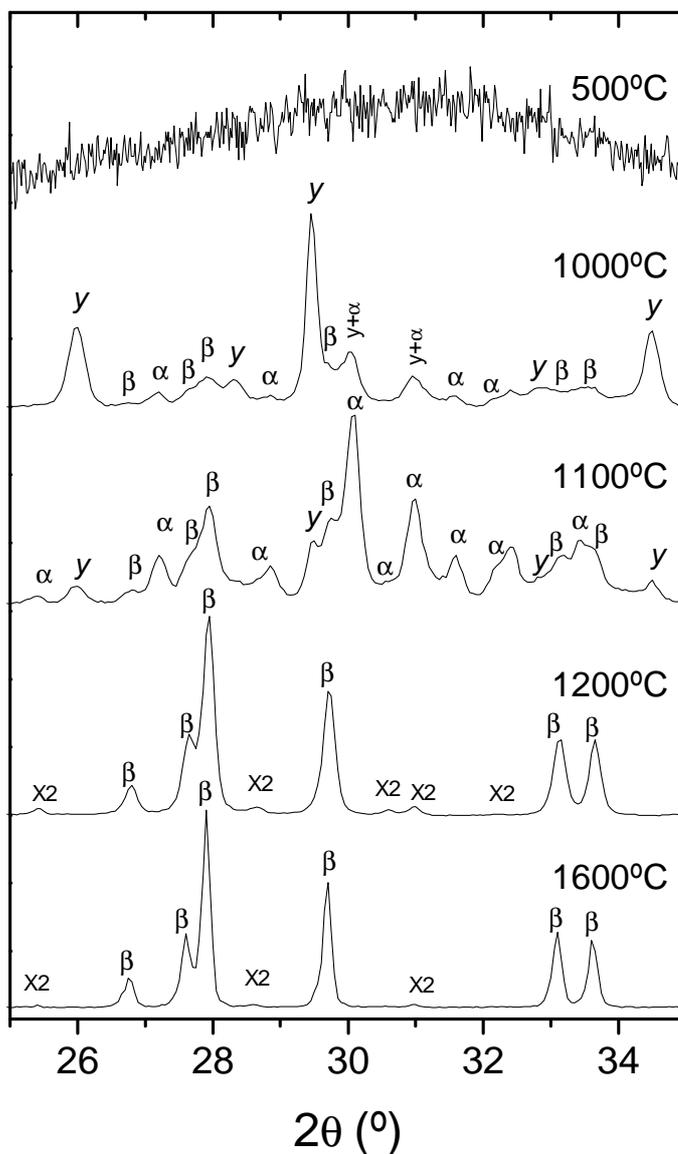


Figura 2: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 500°, 1000°, 1100°, 1200° y 1600°C. $\alpha = \alpha\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$; $y = y\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$; $\beta = \beta\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$; X2 = X2- RE_2SiO_5 (RE = Lu, Y)

A 1100°C las reflexiones que corresponden a $y\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$ decrecen considerablemente, mientras que las correspondientes a $\alpha\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$ y a $\beta\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$ aumentan en intensidad, en mayor grado las correspondientes al primero de ellos. De nuevo, la posición e intensidad de las señales no coinciden exactamente con las recogidas en las cartas del JCPDS anteriormente citadas, correspondientes a los compuestos puros de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, lo que sugiere miscibilidad de los iones Y (III) y Lu (III) en el sitio cristalográfico de la tierra rara. La escasa cristalinidad de las

muestras calcinadas a esta temperatura relativamente baja, así como el elevado número de fases que aparece en cada diagrama de difracción, con señales que se superponen en algunos casos, impidió obtener un refinamiento estructural fiable que permitiera confirmar dicha miscibilidad.

Finalmente, los diagramas de difracción de las muestras calcinadas desde 1200° hasta 1650°C son muy similares entre sí, mostrando casi exclusivamente difracciones correspondientes al polimorfo $\beta\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$. Igualmente, estas difracciones presentan ligeras diferencias en cuanto a posición e intensidad si se comparan con las de los miembros puros $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La anchura de las señales de difracción disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, como consecuencia del mayor grado de cristalización. En los diagramas de difracción de las muestras calcinadas a temperaturas iguales o superiores a 1200°C , se observan algunas señales de muy baja intensidad que pueden ser asignadas al polimorfo X2 de un oxiosilicato de tierra rara, de fórmula genérica RE_2SiO_5 , que aparece frecuentemente en la síntesis de disilicatos de tierras raras.

La tabla 1 muestra los polimorfos observados, identificados por difracción de rayos X, tras calentar cada porción del xerogel a la temperatura indicada durante 24 horas.

Tabla 1: Polimorfos observados para la muestra de composición LuYSi_2O_7 según la temperatura de calcinación. $y = y\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\alpha = \alpha\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\beta = \beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En el caso de aparecer varios polimorfos, el primero es el más abundante.

Temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$)	Polimorfo(s) de $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ observado(s)
500	Amorfo
1000	$y + \alpha + \beta$
1100	$\alpha + \beta + y$
1200	β
1300	β
1400	β
1500	β
1600	β
1650	β

Con el objetivo de calcular las dimensiones y los contenidos atómicos de la celda unidad del polimorfo β observado en los diagramas de difracción de las muestras calcinadas entre 1200° y 1650°C , dichos diagramas se analizaron siguiendo el método de Rietveld usando el programa GSAS,⁷ como previamente se ha descrito en el capítulo de *Técnicas Experimentales*. Los parámetros iniciales empleados para el ajuste fueron los descritos por Redhammer y Roth⁸ para $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, pero el factor de ocupación para el único sitio de tierra rara de este polimorfo fue fijado inicialmente en 0,5 para el itrio y en 0,5 para el lutecio, dada la composición nominal de la muestra. Se podrían haber empleado igualmente como parámetros iniciales para el ajuste los publicados por Soetebier y Umland⁹ para $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En la figura 3 se representa el diagrama de difracción experimental de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1200°C así como el diagrama ajustado y la curva diferencia entre ambos. Las muestras calcinadas a las demás temperaturas presentan ajustes muy similares a este. Se puede observar que todas las reflexiones se pueden ajustar sobre la base de una celda unidad monoclinica con grupo espacial $C2/m$, correspondiente al polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.⁶

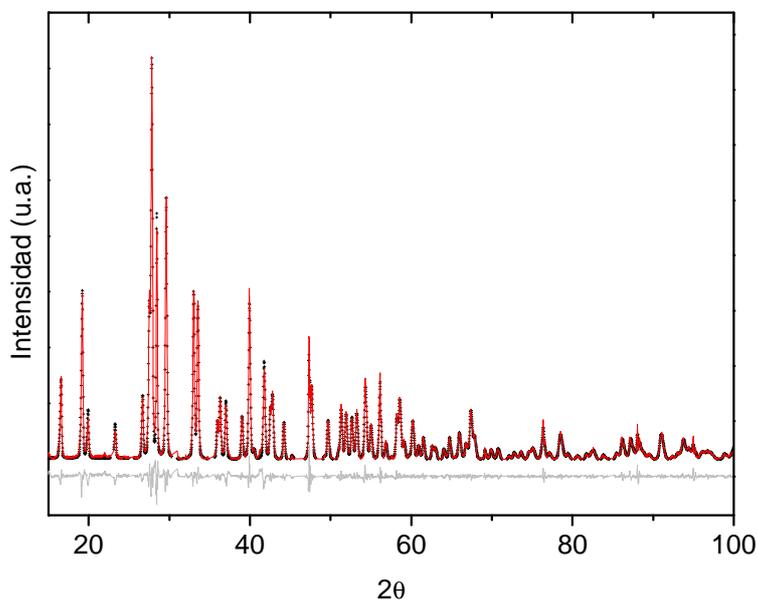


Figura 3: Diagrama de difracción de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1200°C (cruces) y del correspondiente ajuste (línea continua, rojo). Se muestra también la diferencia entre ambos (gris).

Las dimensiones de la celda unidad no varían apreciablemente con la temperatura de calcinación. La tabla 2 presenta los valores medios de los parámetros de

red obtenidos para las muestras calcinadas a 1200°, 1400° y 1600°C, así como los correspondientes a los compuestos $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁹ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,⁸ calculados por el mismo procedimiento.

Tabla 2: Parámetros de la celda unidad de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puros y valores medios de LuYSi_2O_7 calcinado a 1200°, 1400° y 1600°C calculados según el método de Rietveld. Los números entre paréntesis indican el error absoluto cometido en la última cifra.

Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ángulo β (°)	Volumen (Å ³)
$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6,7622(2)	8,8236(3)	4,7061(2)	101,99(4)	274,8(1)
$\beta\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$	6,8153(2)	8,8954(2)	4,7142(1)	101,86(1)	279,7(1)
$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	6,8734(2)	8,9684(2)	4,7189(1)	101,73(2)	284,8(1)

En la figura 4 se han representado los valores de los parámetros de red de la celda unidad calculados para la muestra con composición LuYSi_2O_7 y para $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ frente a la composición. Se puede observar que tanto los parámetros de red a y b aumentan linealmente al aumentar el contenido en itrio, mientras que el parámetro c no muestra una variación apreciable con la composición. El volumen de la celda unidad aumenta también de una forma lineal al incrementar el contenido en itrio. Finalmente, el ángulo β de la celda unidad disminuye al aumentar el contenido en itrio. Todos estos datos parecen indicar, atendiendo a la Ley de Vegard, que tanto $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ como $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ forman una solución sólida para la composición LuYSi_2O_7 a temperaturas, al menos, desde 1200°C hasta 1650°C, si bien es necesario estudiar el comportamiento de composiciones adicionales.

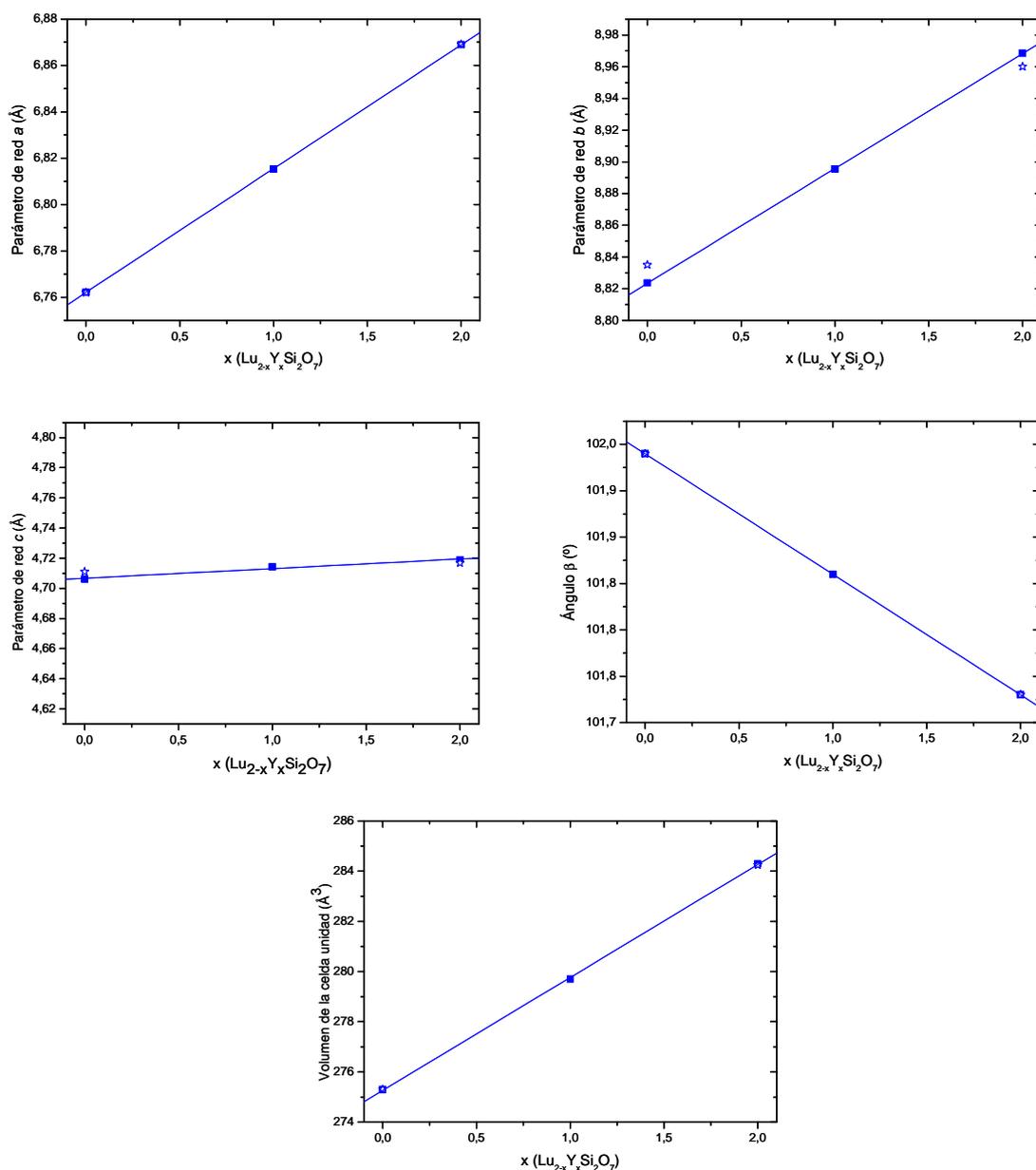


Figura 4: Parámetros de red de las muestras puras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y de la composición intermedia LuYSi_2O_7 frente al contenido en itrio. Las estrellas indican los valores descritos en la bibliografía para $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁹ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ⁸.

IV.B.IV ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MAS-NMR DE ²⁹Si

La figura 5 muestra los espectros de MAS-NMR de ²⁹Si de la muestra de composición LuYSi_2O_7 calcinada a 500°, 1000°, 1100°, 1200° y 1600°C, así como el

espectro del material inicial, TEOS, incluido con el propósito de analizar las transformaciones de los entornos de silicio con la temperatura.

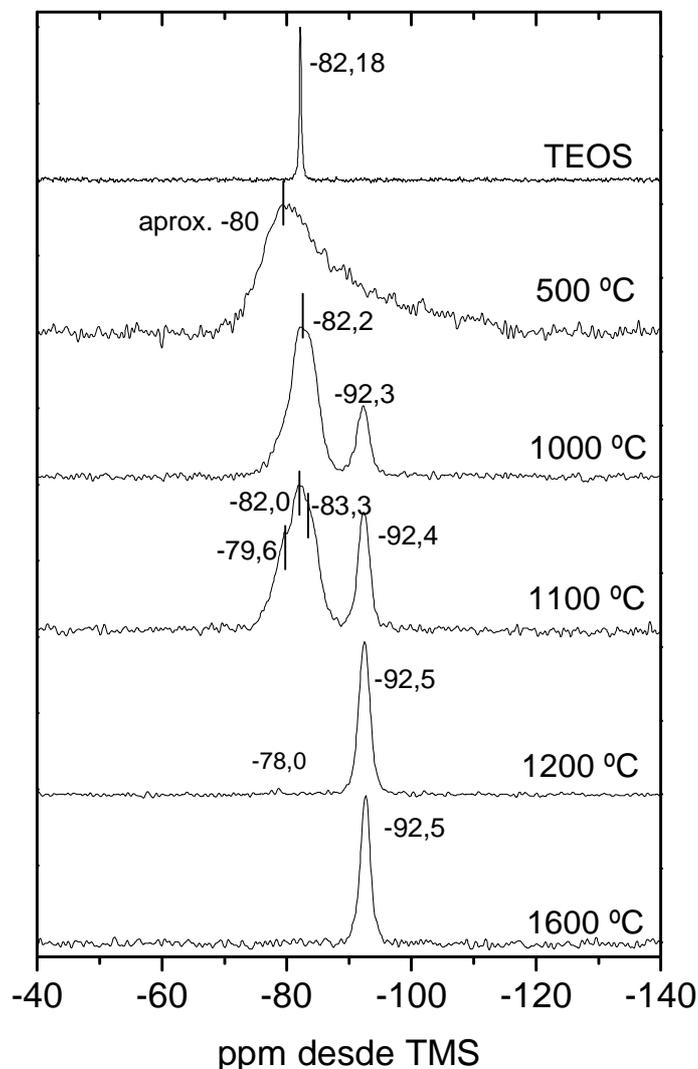


Figura 5: Espectros de MAS-NMR de ^{29}Si de las muestras de LuYSi_2O_7 calcinadas a 500°, 1000°, 1100°, 1200° y 1600°C durante 24 horas.

El TEOS muestra una única señal de silicio, situada a -82,2 ppm, compatible con el único entorno de silicio que presenta este compuesto, tipo Q^0 . Comparada con el resto de señales, la señal de resonancia de TEOS es considerablemente más estrecha, debido a que, al ser una muestra líquida, no existen interacciones anisotrópicas como la anisotropía de desplazamiento químico y las interacciones dipolares, fenómenos que ensanchan las señales de resonancia magnética nuclear. La hidrólisis y

policondensación durante el proceso de gelificación transforma este único entorno de silicio en un grupo de distintos entornos, como se puede observar en el espectro de la muestra calcinada a 500°C, consistente en una banda ancha no simétrica centrada hacia -80 ppm. El espectro de MAS-NMR de ^{29}Si de la muestra calcinada a 1000°C muestra dos señales, una única a -92,3 ppm y una banda más ancha centrada a -82,2 ppm. Esta última señal se encuentra dentro de la región donde aparecen las señales de MAS-NMR de ^{29}Si de $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ¹¹ y $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.¹² Dentro de esa banda ancha, deben aparecer, en principio, un total de seis líneas distintas: dos intensas correspondientes al polimorfo γ y otras cuatro de menor intensidad causadas por el polimorfo α , según indica el estudio previo por difracción de rayos X. Sin embargo, la presencia de un número de señales tan elevado dentro de esa banda ancha no permitió alcanzar la convergencia al realizar el ajuste de ese espectro mediante el programa *dmfit*,¹⁰ de manera que no se pudieron obtener los desplazamientos químicos de cada señal. Por lo tanto, con estos datos no es posible afirmar si dicha banda ancha está compuesta por señales causadas por los polimorfos puros de disilicato de itrio, $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ¹¹ y $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,¹² o bien si el lutecio se ha incorporado en la estructura de dichos polimorfos de itrio como sugieren los datos de difracción de rayos X. La segunda señal que se observa en el espectro de esta muestra calcinada a 1000°C, situada a -92,3 ppm, no corresponde a los valores descritos previamente para $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ¹² (-93,7 ppm) ni $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,¹³ (-91,7 ppm) sino que se encuentra en un punto intermedio entre ambos valores. Este hecho parece indicar que el polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formado a 1000°C contiene tanto itrio como lutecio en el sitio cristalográfico de la tierra rara, formando por lo tanto una solución sólida.

La calcinación a 1100°C da lugar a un aumento de la intensidad de la señal debida a $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, mientras que la banda situada a mayor frecuencia se ensancha y se resuelve ligeramente. El aumento de la proporción del polimorfo α a esta temperatura, observado por difracción de rayos X, polimorfo que presenta cuatro señales de NMR de ^{29}Si en torno a ese valor de desplazamiento químico,¹² puede ser el responsable del aumento de la anchura de esta banda. Este espectro se ha ajustado usando como resonancias de partida las descritas en la bibliografía para los polimorfos puros γ , α y β de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ que se muestran en la segunda columna de la tabla 3. Dos resonancias correspondientes a los polimorfos γ y α , muy próximas entre sí, se consideraron como una sola con el objetivo de simplificar los cálculos de simulación.

Tabla 3: Valores de desplazamiento químico (δ) de los polimorfos puros de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^{11,12,14} y valores de δ , anchura a media altura (FWHM) y área bajo la curva de cada una de las contribuciones obtenidas tras deconvolucionar el espectro de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1100°C.

Polimorfo	δ de ²⁹ Si para $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro (ppm)	δ de ²⁹ Si experimental (ppm)	FWHM (Hz)	Área bajo la curva (%)
β	-93,7	-92,4	159	21,9
y (1)	-85,2	-82,5	151	13,0
y (2)	-83,2			
α (1)	-83,4	-83,6	140	15,6
α (2)	-84,9			
α (3)	-82,4	-81,5	159	16,9
α (4)	-81,0	-79,4	175	14,7
X2- Y_2SiO_5	-79,4	-78,0	167	6,1

La figura 6 muestra los resultados del ajuste. La asignación de las señales individuales es compleja dada la gran similitud de valores de desplazamiento químico que presentan los entornos de silicio en los polimorfos y α . En la tercera columna de la tabla 3 se muestra el conjunto de valores de desplazamiento químico obtenidos del ajuste, así como una asignación razonable de dichos valores a los entornos correspondientes de cada polimorfo. Se observa que cada señal individual presenta un valor de desplazamiento químico alrededor de 1 ppm menos negativo que los valores que presentan los polimorfos puros de disilicato y oxiortosilicato de itrio. Estos resultados indican que tanto el itrio como el lutecio ocupan el mismo sitio cristalográfico de tierra rara en todas las estructuras cristalinas presentes en esta composición.

Al calcar la muestra a 1200°C la banda ancha centrada hacia -82 ppm desaparece, permaneciendo únicamente la señal simétrica a -92,5 ppm, correspondiente a $\beta\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$, resultados que están de acuerdo con los datos de difracción de rayos X anteriormente presentados. El espectro de esta muestra contiene además una señal de baja intensidad a -78 ppm debida a X2- RE_2SiO_5 . El resto de espectros de las muestras calcinadas hasta 1650°C son muy similares a este.

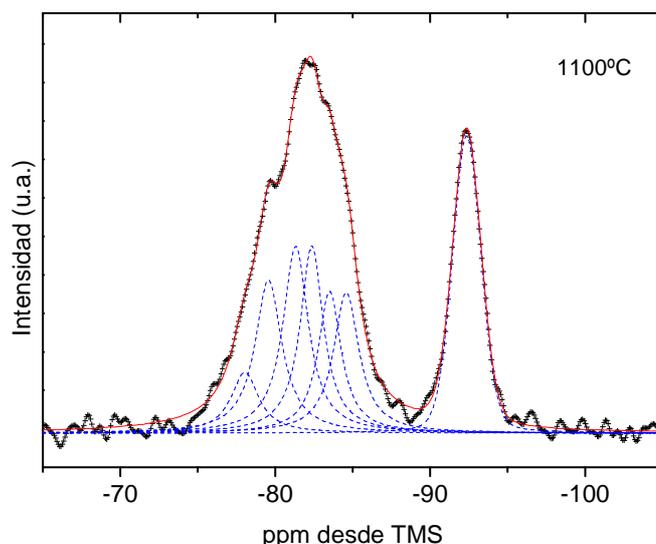


Figura 6: Espectro experimental (cruces), simulado (trazo sólido, rojo) y contribuciones individuales (trazo discontinuo, azul) de MAS-NMR de ^{29}Si de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1100°C durante 24 horas

IV.B.I.V ESTUDIO MEDIANTE TEM-EDX

Las muestras presentadas anteriormente se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión y por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X con el objeto de conocer la morfología de los granos así como de analizar su homogeneidad química. Respecto a la composición de los granos analizados por EDX, la mayor parte de las partículas muestran la misma composición química (Lu, Y y Si) y sólo una pequeña parte de ellas presenta alguna inhomogeneidad química tras un estudio minucioso. La forma de los granos es redondeada en las muestras calcinadas a temperaturas más bajas, mientras que el aumento de temperatura produce granos más puntiagudos, como se observará más adelante.

La figura 7 muestra la micrografía de un conjunto de granos de la muestra calcinada a 1000°C . Los espectros de EDX de la figura corresponden a dos granos aislados monocristalinos cuyas imágenes de alta resolución se muestran ampliadas. En el grano A se puede observar un plano hkl con distancia interplanar de $3,2 \text{ \AA}$, compatible con planos atómicos correspondientes a los polimorfos γ , α o β de LuYSi_2O_7 . Su espectro de EDX, en el que aparecen líneas de emisión de itrio y de

lutecio, indica que los sitios de tierra rara están ocupados por ambas tierras raras. En el grano B se observa un plano hkl con una distancia interplanar de $5,8 \text{ \AA}$, que sólo puede corresponder a los planos 011 y 101 de $\alpha\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$. La composición de este grano, recogida en el correspondiente espectro de EDX, indica nuevamente que tanto el itrio como el lutecio comparten los sitios cristalográficos de tierra rara en dicho polimorfo, el cual no se observa en $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro. Todos estos resultados confirman los datos de difracción de rayos X y de resonancia magnética nuclear presentados en los apartados anteriores respecto a la formación de soluciones sólidas.

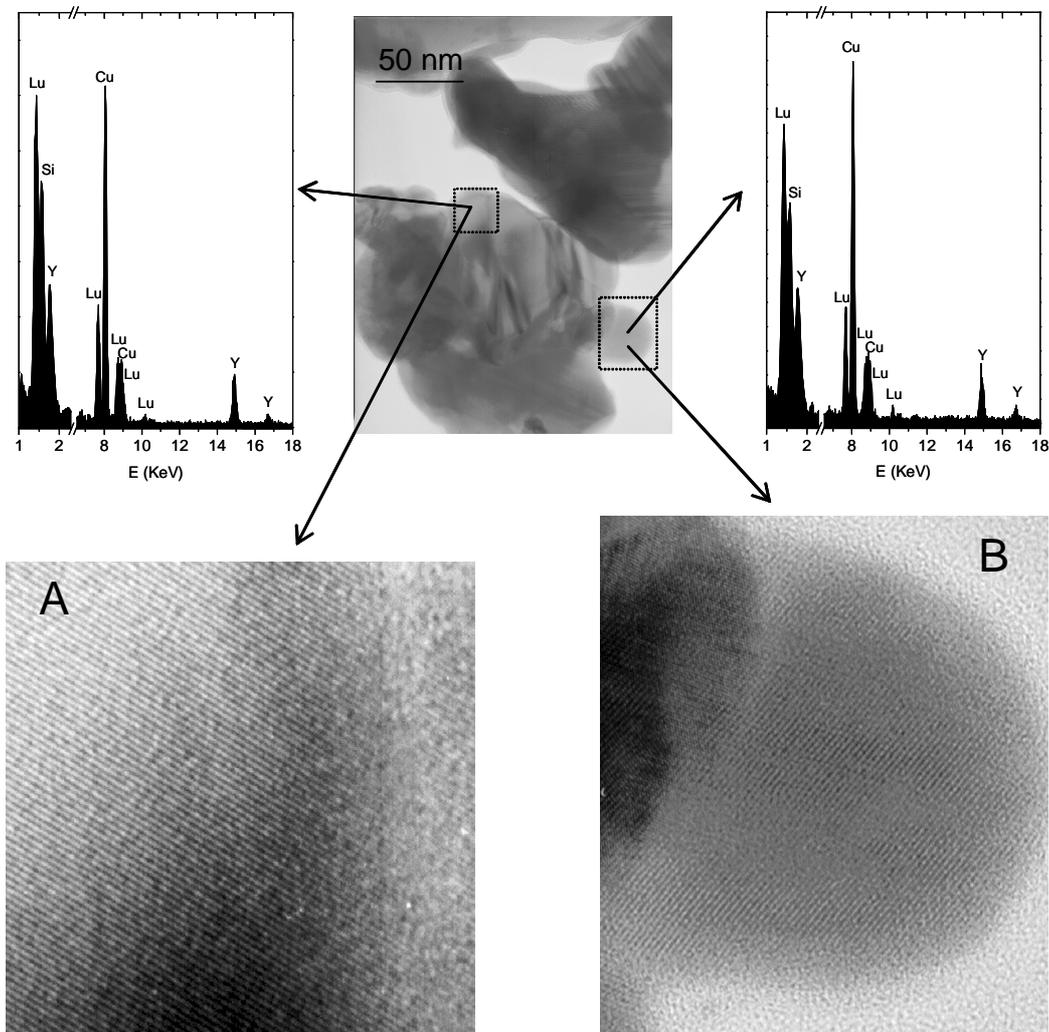


Figura 7: Arriba, imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1000°C y espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX) de dos granos diferentes. Se ha realizado un corte en la escala de energía desde 2,5 hasta 6,5 KeV para facilitar su observación. Abajo, imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de los granos.

La figura 8 muestra los espectros de EDX de dos granos diferentes presentes en la muestra calcinada a 1100°C . La imagen HRTEM de uno de los granos muestra un espaciado interplanar de $5,8 \text{ \AA}$, compatible con planos atómicos de $\alpha\text{-LuYSi}_2\text{O}_7$. Se observa, al igual que en la muestra calcinada a 1000°C , cómo los espectros de EDX muestran líneas características de lutecio, itrio y silicio, confirmando de nuevo los datos anteriormente expuestos.

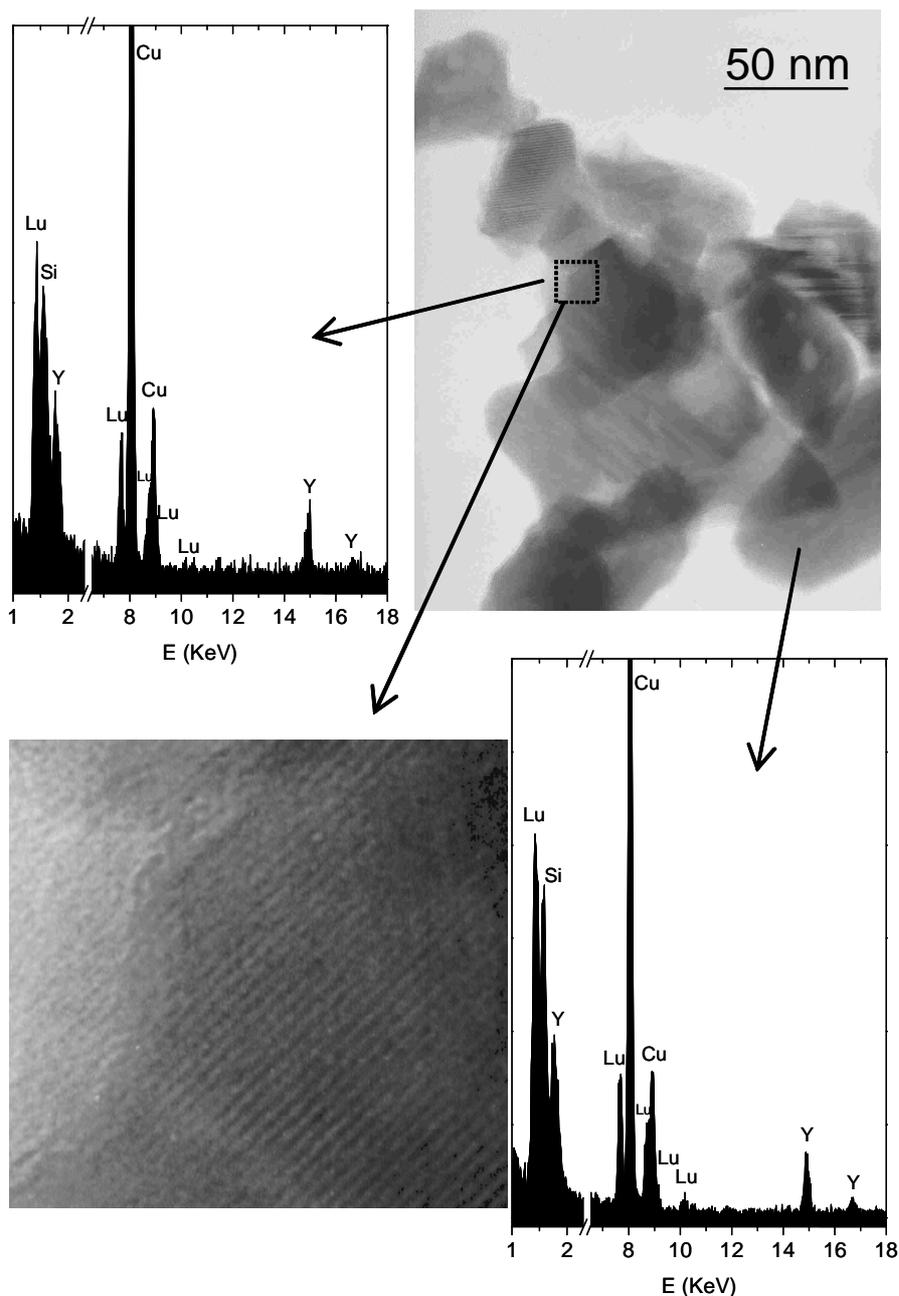


Figura 8: Imagen de TEM de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1100°C y espectros de EDX de dos granos diferentes. Se ha realizado un corte en la escala de energía desde 2,5 hasta 6,5 KeV para facilitar su observación. Abajo izquierda, imagen de HRTEM de uno de los granos.

La morfología de las muestras calcinadas desde 1200° hasta 1400°C es muy similar a la de las muestras calcinadas a menor temperatura comentadas previamente, salvo por el tamaño de las partículas, que se hace mayor conforme aumenta la temperatura de calcinación. A temperaturas superiores a 1500°C los bordes de las partículas se vuelven más agudos, observándose mayores tamaños de grano, lo cual es razonable dado el aumento de la temperatura de calcinación. En la figura 9 se muestra una imagen de TEM de un grano de la muestra calcinada a 1600°C, así como su espectro de EDX, en el que aparecen las líneas características de lutecio, itrio y silicio

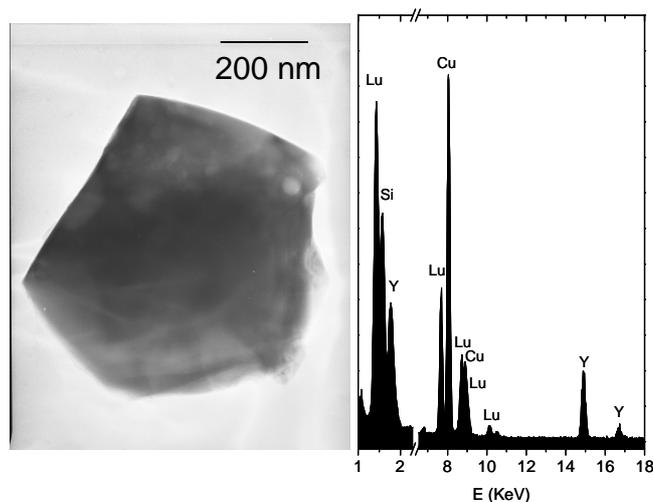


Figura 9: Imagen TEM y espectro EDX de una partícula de la muestra de LuYSi_2O_7 calcinada a 1600°C. Se ha realizado un corte en la escala de energía desde 2,5 hasta 6,5 KeV para facilitar su observación.

IV.B.I.VI CONCLUSIONES

1. La muestra de composición LuYSi_2O_7 presenta, a temperaturas bajas (1000°-1100° C), los mismos polimorfos que $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (γ y α). El lutecio es capaz de reemplazar al itrio e incorporarse a las estructuras α - e γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.
2. Desde 1200°C hasta 1650°C la única estructura observada es $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, con lutecio e itrio compartiendo el sitio cristalográfico de la tierra rara. No se producen transiciones a los polimorfos de alta temperatura característicos de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro (γ y δ). La presencia de lutecio en la red de $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ estabiliza dicho polimorfo.

IV.B.II ESTUDIO DE LA ISOTERMA DE 1300°C EN EL SISTEMA $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

IV.B.II.I SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

El método de síntesis fue el mismo expuesto al inicio de este capítulo. Se prepararon xerogeles del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con valores de x de 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 1,8 y 2,0, que fueron calcinados a 1300°C durante 24 horas con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se dejaron enfriar libremente.

IV.B.II.II ESTUDIO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

La composición global de cada muestra se analizó por fluorescencia de rayos X, observando un buen acuerdo en todos los casos entre la composición nominal y la real, tal y como se puede observar en la tabla 4, aunque se observa sistemáticamente un ligero déficit en la cantidad de silicio respecto a la suma de las tierras raras.

Tabla 4: Resultados del análisis de las muestras por fluorescencia de rayos X. El error experimental de estas medidas se sitúa en la segunda cifra decimal.

x ($\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$)		Si / (Y + Lu)	
Nominal	real	nominal	real
0,00	0,00	1,00	0,89
0,20	0,23	1,00	0,76
0,50	0,56	1,00	0,86
1,00	0,97	1,00	0,82
1,50	1,51	1,00	0,88
1,80	1,79	1,00	0,83
2,00	2,00	1,00	0,92

IV.B.II.III ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La figura 10 muestra los diagramas de difracción de rayos X entre 15° y 50° de los diferentes miembros del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calentados a 1300°C durante 24 horas. El diagrama de la muestra con $x = 0,0$ se corresponde con el diagrama patrón de difracción de $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ficha JCPDS 35-0326), como es de esperar. El diagrama de difracción del miembro con $x = 2,0$, puro en itrio, se ajusta a la ficha de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 38-0440). Al incrementar el contenido en itrio se obtienen diagramas de difracción de rayos X muy similares entre sí y a los miembros puros, con ligeras variaciones en la posición e intensidad de los picos, causadas por cambios en el contenido y en el tamaño de la celda unidad. Obsérvese, por ejemplo, el desplazamiento de las difracciones bajo las líneas discontinuas trazadas en la figura, así como el desdoblamiento progresivo de la difracción señalada con una flecha hacia $43^\circ 2\theta$ o la disminución de la intensidad de la señal situada en torno a $20^\circ 2\theta$, también marcada con una flecha, cuando aumenta el contenido en itrio. No se observan en ningún caso señales dobles, sino que aparece siempre un único patrón de difracción correspondiente al polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, y no dos diagramas similares con señales cuya posición permanezca constante al variar el contenido en itrio, lo que indicaría segregación de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Estos hechos apuntan hacia la formación de una solución sólida completa para todo el rango de composiciones a 1300°C , al menos considerando un orden a largo alcance. Hay que señalar que, como en el caso de la muestra LuYSi_2O_7 estudiada anteriormente, se observan algunas reflexiones que corresponden a trazas de oxiortosilicato de tierra rara, $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$, presente en todas las muestras como subproducto, cuyas reflexiones se han marcado con asteriscos.

Con el objeto de obtener la variación de las dimensiones de la celda unidad con el contenido en itrio, los diagramas de difracción se analizaron usando los métodos de Le Bail y de Rietveld, como se explica en la sección de *Técnicas Experimentales* de la presente Memoria, eliminando para ello las reflexiones poco intensas de oxiortosilicato. Los parámetros iniciales para el refinamiento de la estructura de las muestras $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x \leq 1$ se tomaron de aquellos descritos para $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,⁹ mientras que para aquellas composiciones con $x > 1$, se usaron los de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.⁸ La figura 11 muestra el diagrama de difracción observado, el ajuste realizado y la curva diferencia obtenidos

para el refinamiento estructural de la muestra con $x = 0,5$. Los restantes ajustes son muy similares al mostrado.

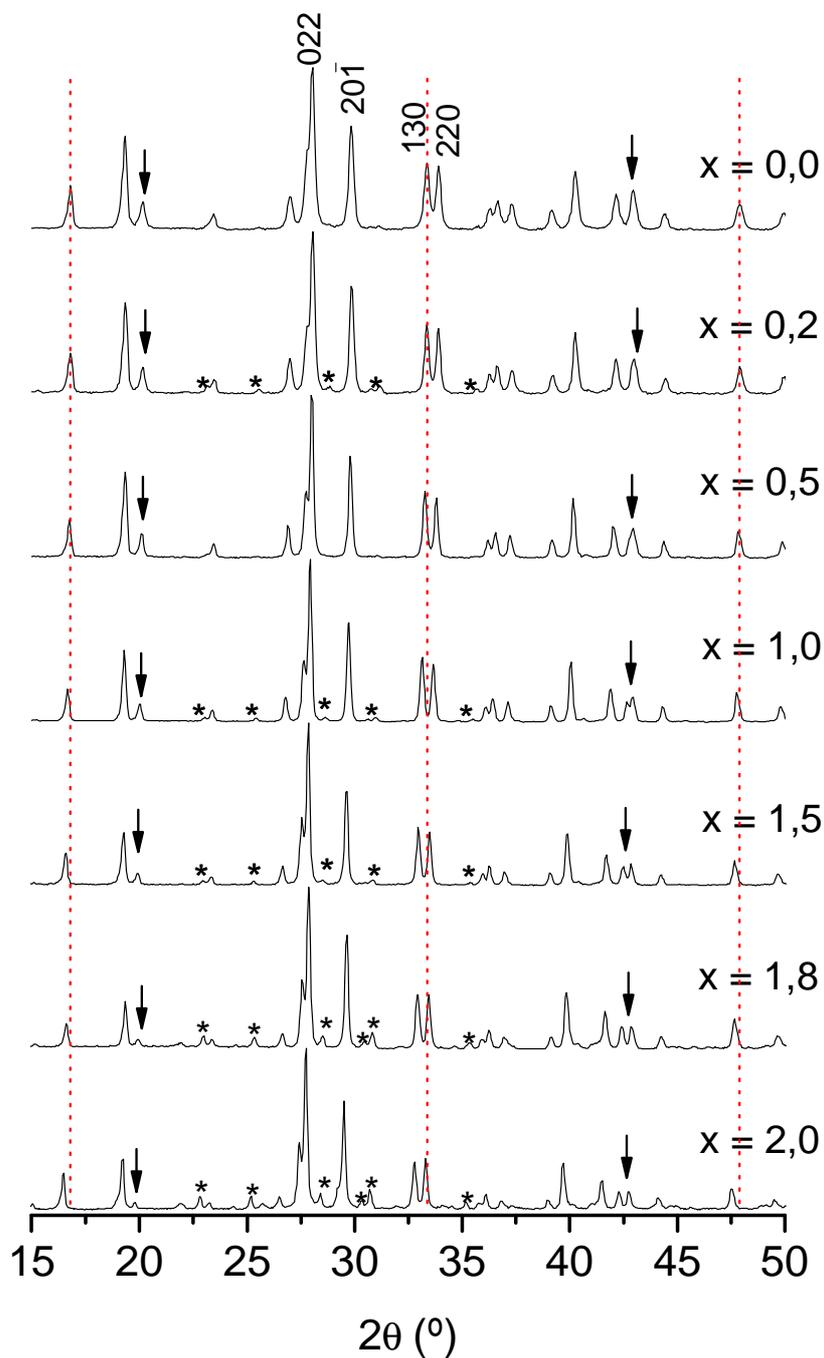


Figura 10: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calcinadas a 1300°C durante 24 horas. Se han añadido líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las señales con la composición. La flecha de la izquierda muestra la disminución en intensidad de la señal que aparece hacia $20^\circ 2\theta$ y la de la derecha muestra dos señales que se van separando con el contenido en itrio. Los asteriscos muestran trazas de $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$.

Se puede observar cómo todas las reflexiones se pueden ajustar sobre la base de una celda unidad monoclinica con un grupo espacial $C2/m$, como corresponde a la estructura cristalina del polimorfo β . La variación de los parámetros de red en función del contenido en itrio se muestra en la figura 12, donde se ha usado la misma escala en el eje y para facilitar la observación de los cambios relativos en los parámetros de la celda unidad a , b y c . Tanto el parámetro a como el b incrementan su valor linealmente, aproximadamente con la misma pendiente, con el contenido creciente en itrio, mientras que el valor del parámetro c no cambia apreciablemente con la composición. Finalmente, el valor del ángulo β de la celda unidad disminuye de una forma lineal al aumentar el contenido en itrio, mientras que el volumen de la celda unidad aumenta también linealmente. Atendiendo a la ley de Vegard, el comportamiento lineal de los parámetros de la celda unidad con la composición es una clara indicación de la solubilidad sólida entre $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C .

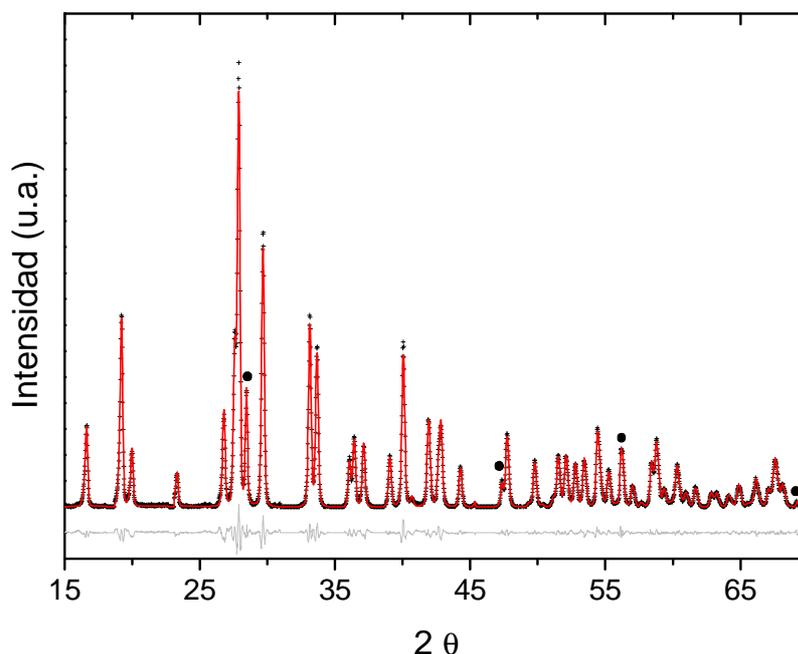


Figura 11: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y calculado (trazo sólido, rojo) de la muestra $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 0,5$. Se muestra también la curva diferencia entre ambos (gris). Los puntos corresponden a silicio elemental usado como patrón interno.

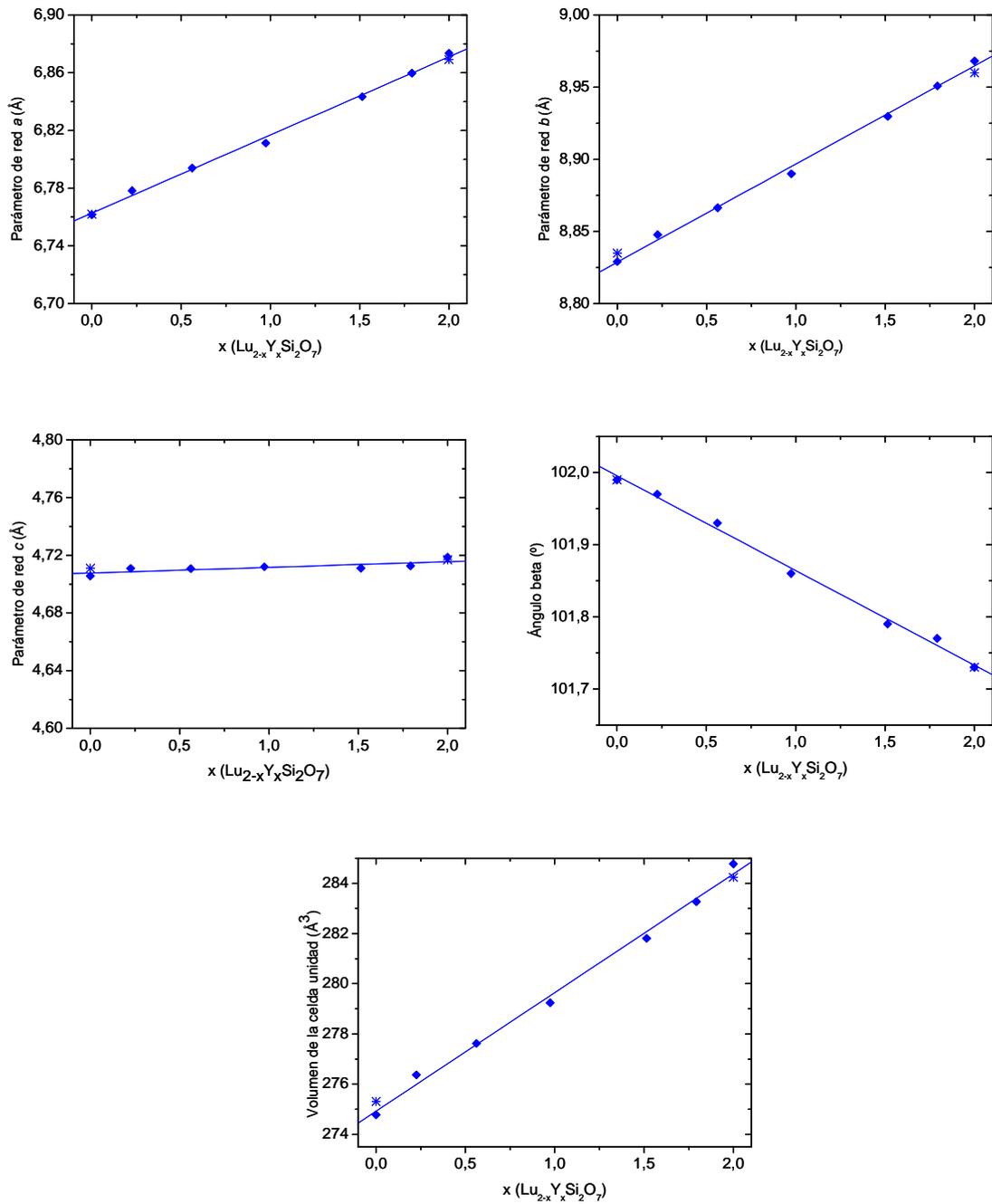


Figura 12: Variación de los parámetros de la celda unidad a , b , c , β y volumen del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C en función del contenido en itrio. Los puntos representan los valores experimentales de este estudio, mientras que las estrellas representan los valores descritos en la bibliografía para los miembros finales del sistema.^{8,9}

IV.B.II.IV ESTUDIO MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR BAJO GIRO EN EL ÁNGULO MÁGICO DE ^{29}Si . CÁLCULO DEL ÁNGULO Si-O-Si.

Los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si de β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ han sido publicados por Parmentier et al.¹² y Becerro,¹³ respectivamente. β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta una única señal en el espectro de MAS-NMR de ^{29}Si centrada a -91,7 ppm,¹³ mientras que el polimorfo β de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta, igualmente, otra única señal, centrada en este caso a -93,7 ppm.¹² La distinta posición de ambas señales se debe a las diferentes electronegatividades de los grupos ‘OLu₂’ y ‘OY₂’ enlazados con el silicio. La presencia de una única señal en el espectro de ambas muestras se debe a la existencia de un sitio cristalográfico de silicio en la celda unidad correspondiente. La señal de β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es algo más ancha que la del β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ debido al carácter cuadrupolar del ^{175}Lu , que tiene un número de espín nuclear de 7/2 frente al espín 1/2 que presenta el ^{89}Y .

Con el objeto de estudiar la variación en el entorno local de los núcleos de silicio en los distintos miembros de la solución sólida, se realizaron medidas de MAS-NMR de ^{29}Si en cada una de las composiciones calcinadas a 1300°C. En la figura 13 se han representado dichos espectros. En todos ellos se observa la presencia de una única señal en la región de los entornos Q¹ de silicio,¹⁵ lo que indica que no existe segregación de los miembros puros, al no observarse dos señales correspondientes a β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ situadas en las posiciones anteriormente citadas. La posición de la señal se desplaza a frecuencias más bajas, es decir, ppm más negativas, conforme aumenta el contenido en itrio. Todos los espectros de ^{29}Si MAS-NMR muestran una señal de baja intensidad alrededor de -78 ppm (no mostrada en la figura), que corresponde al oxioortosilicato detectado mediante difracción de rayos X.

Para obtener los datos de desplazamiento químico de cada señal, los espectros experimentales fueron ajustados, usando *dmfit*,¹⁰ ajustando cada señal sobre la base de una única curva gaussiana-lorentziana $xG/(1-x)L$, donde G es una función gaussiana y L, una lorentziana. La figura 14 muestra la variación del desplazamiento químico de la señal de ^{29}Si MAS-NMR según la composición en las muestras estudiadas. Los valores

de desplazamiento químico de ^{29}Si de los miembros finales están de acuerdo con aquellos que se encuentran en la bibliografía^{12,13} y que fueron descritos al comienzo de esta sección. El comportamiento lineal del desplazamiento químico con la composición apoya la conclusión obtenida a partir de los datos de XRD, en favor de la solubilidad sólida entre $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C .

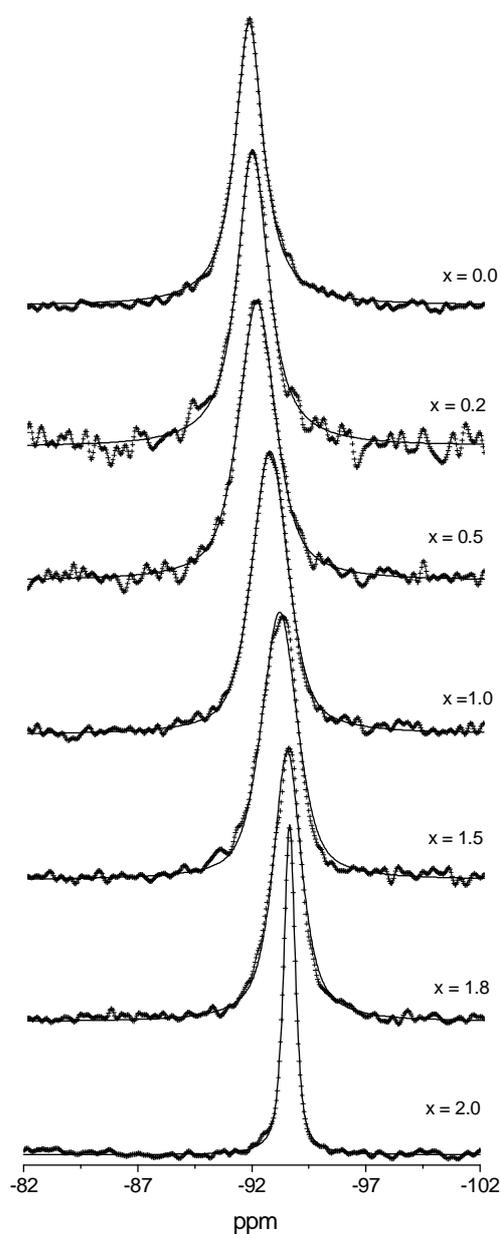


Figura 13: Espectros experimentales (cruces) y simulados (línea) de ^{29}Si MAS-NMR de las muestras estudiadas del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

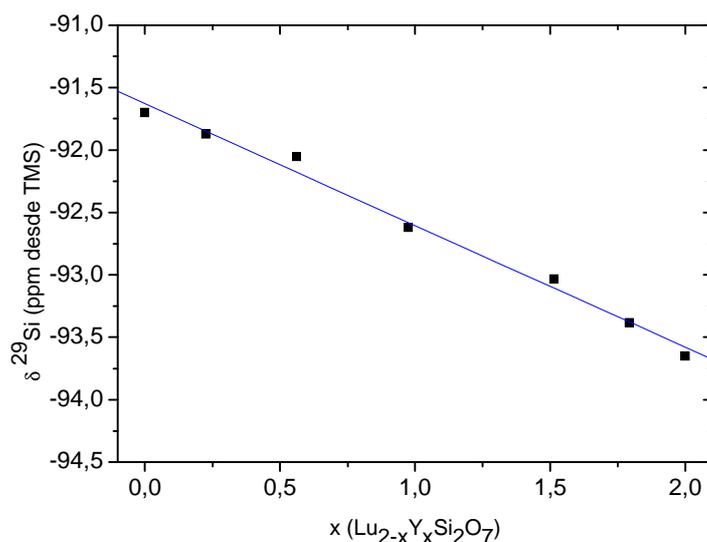


Figura 14: Valores de desplazamiento químico de ^{29}Si frente al contenido en itrio de las muestras del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La línea discontinua representa la recta de regresión.

En la figura 15 se han representado los valores de anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de NMR, obtenidos a partir del ajuste realizado, frente a la composición de cada muestra.

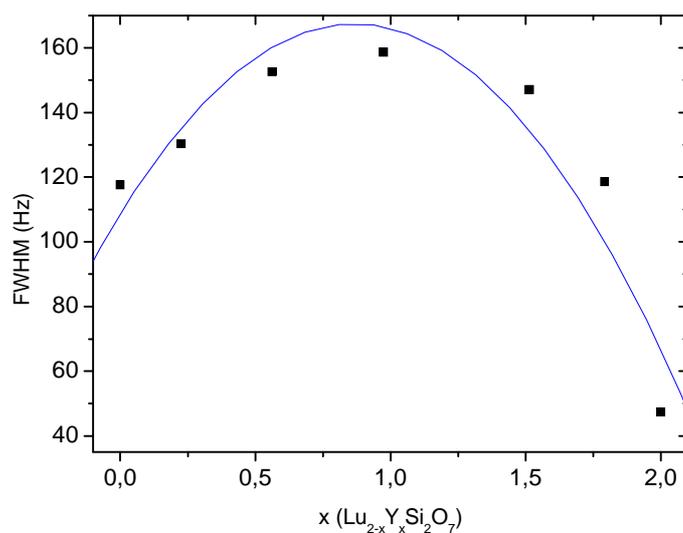


Figura 15: Valores de la anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de ^{29}Si MAS-NMR en función del contenido en itrio en el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

El comportamiento de la anchura de la señal con la composición se encuentra relacionado con la distribución de los átomos de itrio y de lutecio en la red de disilicato. Cada núcleo de silicio en la estructura $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ está rodeado por 3 grupos -ORE_2 , como se ha representado esquemáticamente en la figura 16. En la muestra con composición intermedia LuYSi_2O_7 una distribución homogénea de los átomos de itrio y de lutecio en la estructura causaría un único entorno de silicio del tipo $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OLuY})_3$, produciendo una única señal de resonancia en el espectro. Por el contrario, una distribución aleatoria de los átomos de itrio y de lutecio en la red cristalina provocaría hasta diez entornos* distintos de silicio para cada composición, cuyas proporciones dependerían de la relación Lu/Y. Siguiendo un cálculo de probabilidades, esta variedad de entornos provocaría un máximo de la anchura de la señal para la muestra de composición intermedia LuYSi_2O_7 , mientras que la anchura debería decrecer conforme la composición de las muestras se acercara a la de los miembros puros. Esta situación es la que se observa en el sistema estudiado. Se intentó ajustar cada espectro a la suma de estos diez entornos de silicio, pero tanto la resolución de los espectros como el pequeño rango de desplazamientos químicos entre las señales de los polimorfos puros, apenas 2 ppm, en el que aparecerían las señales no permitieron obtener resultados fiables. Por lo tanto, parece que la distribución de los átomos de lutecio y de itrio en la estructura del disilicato es aleatoria.

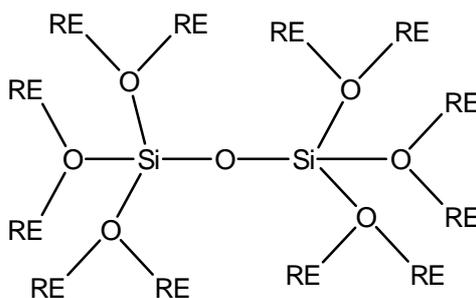


Figura 16: Representación esquemática de las especies que rodean al silicio en la estructura $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Janes y Oldfield¹⁶ propusieron una correlación para calcular valores de desplazamiento químico de silicio, basada en la electronegatividad de los grupos enlazados a él, así como en el ángulo de enlace Si-O-Si. A continuación se emplea dicha correlación para analizar los posibles cambios en el ángulo Si-O-Si de la unidad

* Si se prefiere, se puede seguir considerando un único entorno de silicio con diferentes *subentornos*, distintos entre sí en la segunda esfera de coordinación del silicio, según la proporción de lutecio e itrio.

diédrica $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ en las distintas composiciones del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Janes y Oldfield¹⁶ definieron tres tipos de silicios, dependiendo de la naturaleza del enlace de dicho silicio con sus ligandos. Los silicios tipo S son aquellos enlazados a ligandos que sólo son capaces de formar enlaces σ -; los tipo P son aquellos que están unidos a ligandos capaces de formar enlaces σ - y π -; y los tipo M, están unidos a una mezcla de ligandos tipo S y P. Para silicios de tipo P, como es el caso de los disilicatos estudiados en esta Tesis Doctoral, estos autores propusieron la siguiente correlación:

$$\delta^{29}\text{Si} = -24,336 \Sigma\text{EN} + 279,27 \quad (1)$$

donde ΣEN representa la suma de las electronegatividades de todos los grupos enlazados al silicio.

Se puede calcular¹⁶ la suma de la electronegatividad de grupo de todos los sustituyentes unidos a un determinado silicio tipo Q^n según:

$$\Sigma\text{EN} (\text{Q}^n) = \Sigma\text{EN}_f + (4-n) \Sigma(\text{EN}_{nf} z_{nf} / \Sigma z_{nf}) \quad (2)$$

donde n es el número total de tetraedros de SiO_4 que comparten vértice con dicho silicio (en el caso de los disilicatos $n = 1$), EN_f y EN_{nf} representan los valores de las electronegatividades de grupo de ligandos de red y extrarred, respectivamente, y z_{nf} es la carga formal del catión extrarred. En nuestro sistema se considera ligando de red al grupo OSi y como ligandos extrarred, a los grupos ORE_2 . En nuestro caso, la electronegatividad de un grupo tipo ORE_2 se ha tomado como el doble de la electronegatividad del grupo ORE, criterio también seguido por Janes y Oldfield. Por lo tanto, se considerará que cada silicio está rodeado por un grupo OSi y 6 grupos ORE.

La electronegatividad de grupo de un sustituyente OSi unido a un Si depende del ángulo de enlace Si-O-Si. Janes y Oldfield¹⁶ derivaron la siguiente correlación lineal entre la electronegatividad del grupo OSi y el ángulo Si-O-Si (α), usando para ello los datos experimentales de tres polimorfos de SiO_2 (cuarzo, cristobalita y coesita), encontrando una correlación lineal entre la electronegatividad del grupo OSi y el ángulo de enlace Si-O-Si (α):

$$\text{EN}(\text{OSi}) = (\alpha / 136,79) + 2,9235 \quad (3)$$

Si se supone un ángulo Si-O-Si constante de 180° para todas las estructuras a lo largo del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, la EN(OSi) tiene un valor constante de 4,2394. Los valores de la electronegatividad de los grupos OLu y OY se han calculado empíricamente a partir de datos estructurales y de desplazamiento químico de ^{29}Si de varios polimorfos puros de lutecio e itrio (ver tabla 5) y se han obtenido unos valores medios de 3,6984 para OY y de 3,6681 para OLu. Sustituyendo estos valores en la ecuación 2, la suma de electronegatividades de los grupos que rodean al silicio en las estructuras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ resulta ser:

$$\begin{aligned} \Sigma\text{EN}(\text{Q}^1) &= \text{EN}(\text{OSi}) + 3 \Sigma (\text{EN}_{\text{nf}} z_{\text{nf}} / \Sigma z_{\text{nf}}) = \\ &4,24 + 3\{[x \text{EN}(\text{OY}) \cdot 3/6] + [(2-x)\text{EN}(\text{OLu}) \cdot 3/6]\} = \\ &15,25 + 0,03x \quad (4) \end{aligned}$$

donde x indica la composición, considerando la fórmula $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

A partir de esta expresión es posible establecer, sustituyendo en la ecuación (1), una correlación entre el desplazamiento químico de ^{29}Si y la composición x de cada muestra dentro del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$:

$$\delta^{29}\text{Si} = -24,336\Sigma\text{EN} + 279,27 = -91,85 - 0,73 x$$

Tabla 5: Desplazamientos químicos de ^{29}Si , ángulos de enlace Si-O-Si de la unidad $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ y electronegatividad de grupo para algunos silicatos de tierras raras

Grupo	Compuesto	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	Ángulo SiOSi (grados)	Electronegatividad de grupo	Media
OY	$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-93,7	180	3,6955	3,6984
OY	$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-92,7	172	3,7013	
OLu	$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-91,7	180	3,6681	3,6681

En la figura 17 se puede observar la relación entre los valores experimentales de δ de ^{29}Si obtenidos en esta memoria y los predichos según la expresión anterior, que parte de un ángulo Si-O-Si de 180° . La máxima diferencia entre un valor experimental y el calculado es de 0,34 ppm, diferencia del orden de las más bajas presentadas en el trabajo original de Janes y Oldfield.¹⁶ Por lo tanto se puede concluir que la suposición inicial de un ángulo constante Si-O-Si de 180° a lo largo del sistema $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es acertada.

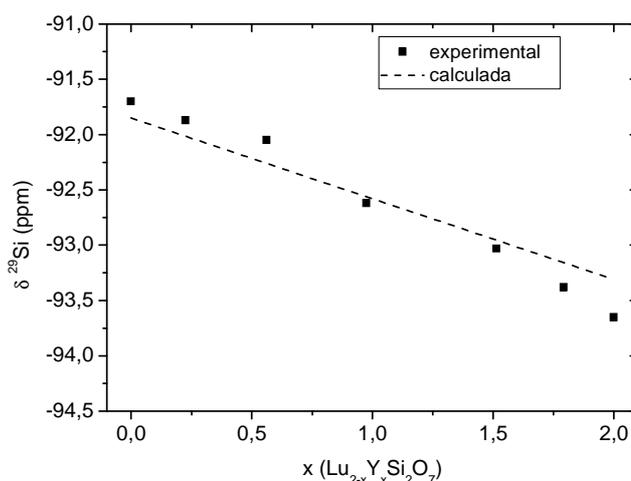


Figura 17: Cuadrados: desplazamientos químicos experimentales de ^{29}Si representados frente a la composición en el sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$; línea discontinua: desplazamientos químicos de ^{29}Si calculado frente al contenido en itrio usando los valores de electronegatividades de grupo.

IV.B.II.VII CONCLUSIONES

1. El sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta una solubilidad sólida completa a 1300°C con estructura $\beta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.
2. El ángulo Si-O-Si de la unidad $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ permanece constante, con un valor de 180° , a lo largo de todo el sistema.
3. El itrio y el lutecio están distribuidos al azar en la estructura $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a lo largo del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C .

IV.B.III COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ A ALTAS TEMPERATURAS ($\geq 1400^\circ\text{C}$) Y ALTO CONTENIDO EN ITRIO ($1,25 \leq X \leq 2,00$)

Se sugiere al lector en este punto recordar los objetivos del capítulo IV.B, presentados gráficamente en la figura 1 de la página 58.

IV.B.III.I SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito al comienzo del presente capítulo. Se prepararon muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con valores de $x = 1,25; 1,50; 1,66; 1,80$ y $2,00$. Cada xerogel, una vez calcinado a 500°C para eliminar los nitratos, se dividió en diferentes porciones y se calentó cada una de ellas a diferentes temperaturas en el rango entre 1400° y 1650°C durante diferentes periodos de tiempo, como se describe en la tabla 7.

Con el objetivo de estudiar la reversibilidad de la transición $\gamma \rightarrow \beta$ se seleccionaron determinadas muestras de cada composición que presentaban el polimorfo puro $\gamma\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y se calcinaron a 1300°C durante 240 horas, temperatura a la que el polimorfo $\beta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ es estable para todas las composiciones, como se ha mostrado en este mismo capítulo. Las muestras seleccionadas para este tratamiento térmico se muestran también en la tabla 7.

IV.B.III.II ESTUDIO MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

En la tabla 6 se muestran los resultados de fluorescencia de rayos X que indican la composición global de las diferentes muestras calcinadas a 500°C . En todos los casos la relación entre las tierras raras, $\text{Y}/(\text{Y}+\text{Lu})$, es muy cercana a las composiciones nominales. Sin embargo, se observa un ligero déficit de silicio respecto a la suma de las

tierras raras, como se observó en las muestras analizadas en la sección anterior (IV.B.II).

Tabla 6: Resultados del análisis de las muestras por fluorescencia de rayos X, indicándose las relaciones x $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Si}/(\text{Y}+\text{Lu})$ experimentales así como las nominales. El error experimental de estas medidas se sitúa en la segunda cifra decimal.

x ($\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$)		$\text{Si}/(\text{Y}+\text{Lu})$	
nominal	real	nominal	real
1,25	1,26	1,00	0,87
1,50	1,52	1,00	0,89
1,66	1,64	1,00	0,88
1,80	1,80	1,00	0,87
2,00	2,00	1,00	0,92

IV.B.III.III TRANSICIONES DE FASE EN $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($1,25 \leq x \leq 2,00$) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA COMPOSICIÓN

La figura 18 muestra una parte representativa de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 2,00$ ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro) a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. Tras el tratamiento a 1400°C durante 12 horas, figura 18a, las difracciones observadas coinciden con las mostradas en la carta JCPDS 38-0440, correspondiente a $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, como es de esperar. También aparecen algunas reflexiones de baja intensidad, correspondientes a $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$, que han sido marcadas con asteriscos. El diagrama de difracción de la misma muestra, tras el segundo calentamiento durante 24 horas más a la misma temperatura, se presenta en la figura 18b. Se puede observar la aparición de reflexiones nuevas, que pueden ser asignadas al polimorfo $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ficha JCPDS 42-0167. Esto indica que parte del polimorfo β se transforma en polimorfo γ , por lo que este último parece ser en principio la fase termodinámicamente estable a 1400°C , pese a que la cinética de dicha transformación de fase es aún lenta a esta temperatura.

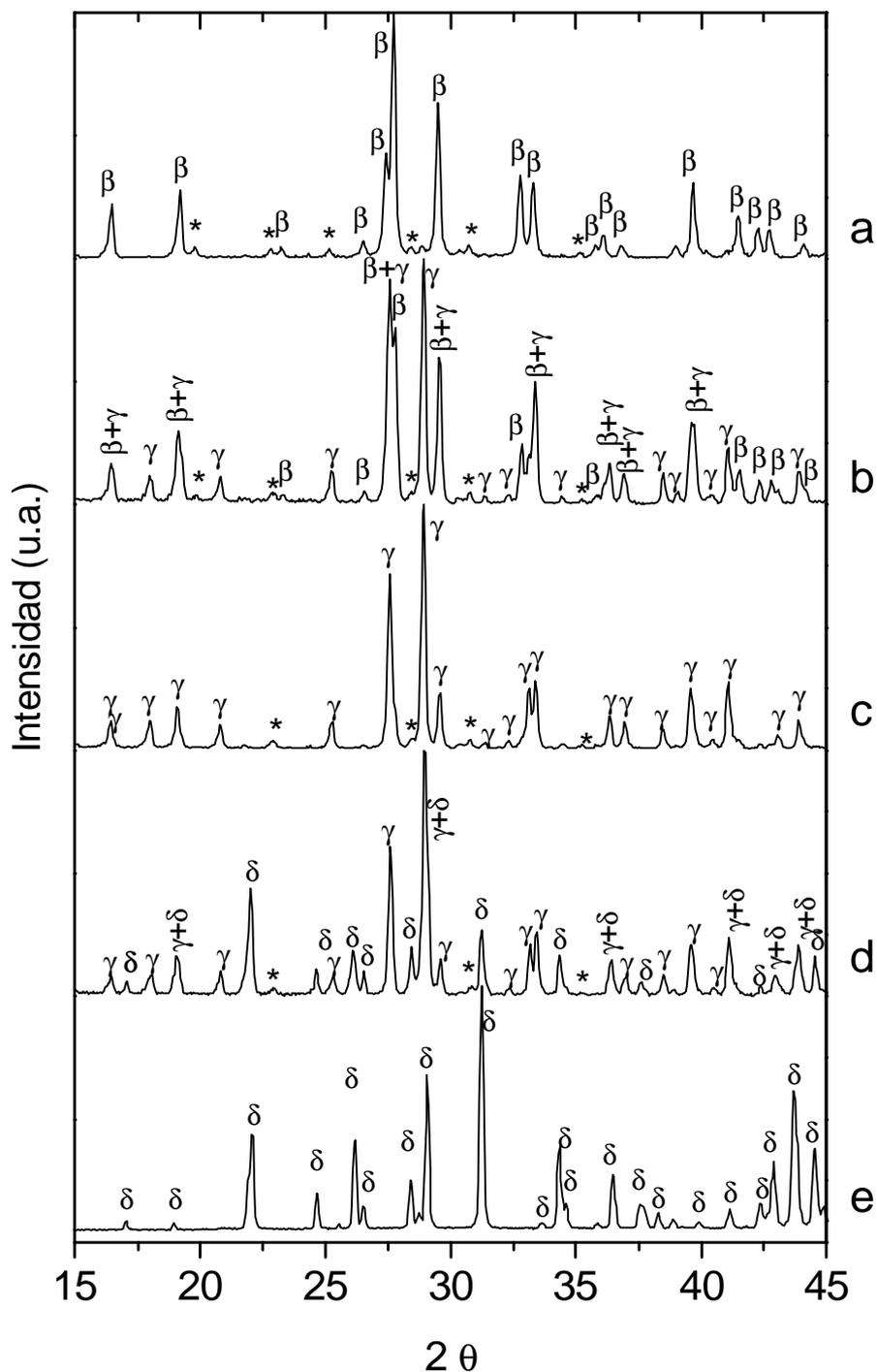


Figura 18: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 2$ calcinadas a: a) 1400°C durante 12 horas; b) 1400°C durante 36 horas; c) 1500°C durante 24 horas; d) 1650°C durante 12 horas; e) 1750°C durante 12 horas. $\beta = \beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\gamma = \gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\delta = \delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Los asteriscos muestran trazas de $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$.

Por lo tanto, atendiendo a estos resultados, se puede afirmar que la temperatura de transición entre $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se encuentra entre 1300° y 1400°C , al menos casi 50°C por debajo de lo señalado en el estudio previo de Ito y Johnson.¹⁷ Tras el calentamiento del xerogel de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1500°C durante 12 horas, cuyo diagrama de difracción no se muestra, el polimorfo $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ aparece como el principal, acompañado por trazas de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. El tratamiento térmico posterior a la misma temperatura, durante 24 horas más, trae como consecuencia la transformación completa en $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, como se observa en la figura 18c. Este polimorfo es estable hasta 1650°C , temperatura a la cual empiezan a aparecer reflexiones debidas al polimorfo $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tras un tratamiento de 12 horas, como se muestra en la figura 18d. Tras otras 24 horas aún aparecen reflexiones correspondientes al polimorfo γ en el diagrama de difracción de rayos X, aunque el polimorfo δ aparece como mayoritario. El $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro se obtiene tras calentamiento a 1750°C durante 12 horas y su diagrama de difracción de rayos X se muestra en la figura 18e. Las transformaciones de fase de este sólido, reconstructivas, son extremadamente lentas, incluso a temperaturas tan elevadas y próximas a la de su punto de fusión, establecido en 1775°C .¹⁸ La temperatura de transición entre $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ debe encontrarse situada entre 1600° y 1650°C , dado que sólo se observan reflexiones correspondientes a $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1650°C , y no a temperaturas inferiores. Según estos datos, esta transición de fase se produce a una temperatura alrededor de 100°C superior a la recogida por Ito y Johnson.¹⁷

El comportamiento de las muestras de $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con composición $1,25 \leq x \leq 2,00$ se resume en la tabla 7, que ha sido elaborada con datos obtenidos siguiendo una sistemática similar a la presentada para el caso de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro. La muestra $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 1,25$ cristaliza como $\beta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ para todas las temperaturas y tiempos estudiados. En los diagramas de difracción de rayos X sólo aparece un único patrón de difracción correspondiente a dicho polimorfo β , sin observarse señales dobles que puedan indicar segregación de los miembros puros del sistema. Además, la posición de dichas señales no coincide con las mostradas por $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ni por $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, sino que se encuentran en un punto intermedio entre ambas, aunque más cercanas a de las de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Un comportamiento similar se observa para las demás muestras estudiadas en este apartado. Parece ser, como era de esperar atendiendo a los resultados mostrados en la sección IV.B.II, correspondiente a la isoterma de 1300°C , que en esta región de composiciones del diagrama temperatura-composición también se forma una solución

sólida entre $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La muestra con composición $x = 1,50$ cristaliza como $\beta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a temperaturas iguales o inferiores a 1400°C , apareciendo señales correspondientes al polimorfo γ en el diagrama de difracción de rayos X tras el calentamiento a 1500°C durante 4 días, siendo prácticamente el único polimorfo existente a esa misma temperatura tras doce días de calentamiento. Para la muestra de composición $x = 1,66$ el polimorfo β es el estable hasta 1400°C , apareciendo difracciones exclusivas del polimorfo γ tras doce días de calentamiento a 1500°C o tras 36 horas a 1600°C . El polimorfo γ aparece tras calentamiento de la muestra con composición $x = 1,80$ a 1400°C durante cuatro días, si bien es la fase minoritaria.

Tabla 7: Polimorfos de $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenidos tras calcinaciones de los xerogeles de muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ a diferentes temperaturas y tiempos. En el caso de presencia de dos polimorfos distintos, el más abundante se ha escrito en primer lugar. Los polimorfos mostrados entre paréntesis se encuentran en muy pequeña proporción. Los asteriscos indican las muestras que han sido sometidas posteriormente a experimentos de reversibilidad.

		$x \text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$				
		1,25	1,50	1,66	1,80	2,00
T ($^\circ\text{C}$) y tiempo	1400 $^\circ\text{C}$					
	12 h	β	β	β	β	β
	36 h	β	β	β	β	$\gamma + \beta$
	4 días		β	β	$\beta + \gamma$	
	1500 $^\circ\text{C}$					
	12 h	β	β	β	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$
	36 h	β	β	β	γ	γ
	4 días		$\beta + \gamma$	$\gamma + \beta$		
	12 días		$\gamma + (\beta)$	γ		
	1600 $^\circ\text{C}$					
	12 h	β	$\beta + \gamma$	$\gamma + \beta$	γ	γ
	36 h	β	$\gamma (*)$	$\gamma (*)$	$\gamma (*)$	$\gamma (*)$
	1650 $^\circ\text{C}$					
	12 h	β	γ	γ	γ	$\gamma + \delta$
	36 h	β	γ	γ	γ	$\delta + \gamma$

Teniendo en cuenta todos estos datos, se recogen en la tabla 8 las temperaturas de transición $\beta \rightarrow \gamma$ y $\gamma \rightarrow \delta$ para cada composición observadas en este estudio.

Tabla 8: Temperaturas de transición de fase $\beta \rightarrow \gamma$ y $\gamma \rightarrow \delta$ en el sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ ($1.25 \leq x \leq 2.00$). n.o. indica que dicha transición no ha sido observada. Los números entre paréntesis indican el error absoluto.

Tipo de transición	X				
	1,25	1,50	1,66	1,80	2,00
$\beta \rightarrow \gamma$	n.o.	1450(50)°C	1450(50)°C	1350(50)°C	1350(50)°C
$\gamma \rightarrow \delta$	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	1625(25)°C

Ninguno de los tratamientos térmicos a temperaturas $\leq 1650^\circ\text{C}$ de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con composición $1,50 \leq x \leq 1,80$ produjo la cristalización del polimorfo δ . Para determinar aproximadamente el campo de estabilidad de dicho polimorfo en el sistema en estudio y atendiendo a la temperatura de transición $\gamma \rightarrow \delta$ en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro, situada entre 1600°C y 1650°C , se sintetizaron muestras de composición muy cercana al compuesto puro de itrio, con valores de $x = 1,86$ y $1,92$. La aparición de señales de difracción de rayos X del polimorfo $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ requirió una temperatura de 1675°C en el caso de la muestra menos dopada en lutecio ($x = 1,92$), mientras que dicha temperatura se elevó hasta los 1700°C para el caso de la muestra de composición $x = 1,86$.

IV.B.III.IV SOLUBILIDAD SÓLIDA DE $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ EN $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Y $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

La figura 19 muestra los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con valores de $x \geq 1,50$ calcinadas a 1600°C durante 36 horas. Dichos diagramas de difracción son muy similares entre sí, y pueden ser asignados al polimorfo $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, descrito para $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro en la carta JCPDS 42-167. Se observan sin embargo ligeras diferencias en la posición e intensidad de las señales, probablemente causadas por cambios en el tamaño y en el contenido de la celda unidad. La ausencia de reflexiones correspondientes a $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS 35-326) indica que $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ no se segrega en estas muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con alto contenido en itrio como $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, sino que se forma una única fase, el polimorfo γ .

Para confirmar la solubilidad sólida de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en el rango de composiciones $1,50 \leq x \leq 2,00$ a una temperatura de 1600°C , se estudió la variación de

los parámetros de red de $\gamma\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ formado, a partir de diagramas de difracción de rayos X específicamente registrados para tal fin, siguiendo el método de Le Bail. Los parámetros de red iniciales para tal refinamiento fueron los descritos para $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro.¹⁹ La figura 20 muestra el diagrama de difracción observado, el ajuste realizado y la curva diferencia obtenidos para el refinamiento estructural de la muestra con $x = 1,80$. Los demás ajustes son muy similares a este. Todas las reflexiones se pueden ajustar considerando una celda unidad de simetría monoclinica y grupo espacial $P2_1/c$, que es el que presenta el polimorfo $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.¹⁹

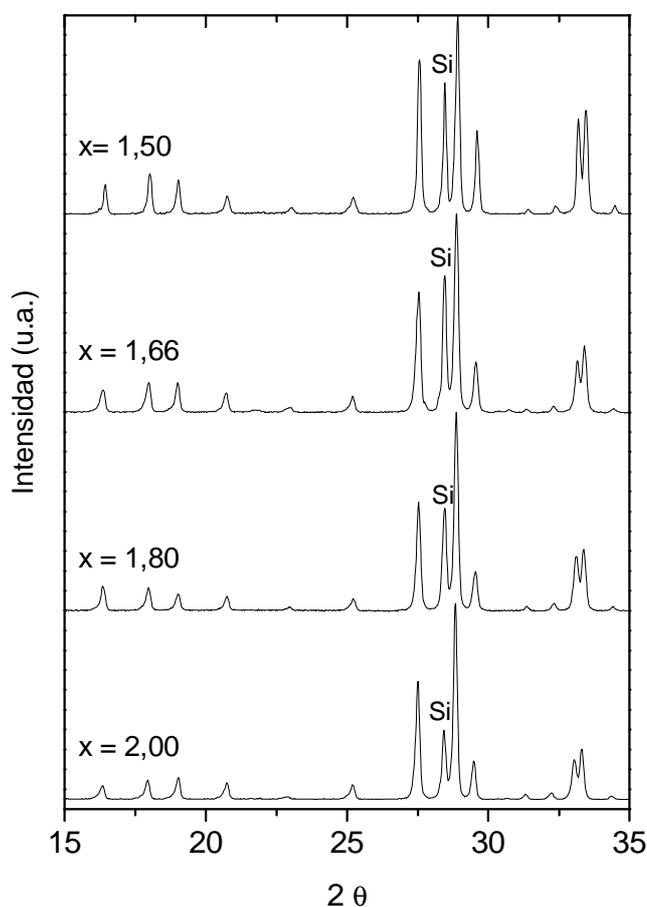


Figura 19: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calcinadas a 1600°C durante 36 horas. Todos los diagramas muestran reflexiones correspondientes a $\gamma\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$. Si indica las reflexiones debidas a silicio elemental, añadido como referencia interna.

La variación de los parámetros de red en función del contenido en itrio se muestra en la figura 21, en la que se ha usado la misma escala en el eje de ordenadas

con el fin de apreciar los cambios relativos en los parámetros a , b y c . Tanto el parámetro b como el c aumentan linealmente al incrementarse el contenido en itrio, mientras que el parámetro a no varía apreciablemente con la composición. El ángulo β de la celda unidad también parece disminuir cuando aumenta el contenido en itrio, sin bien el cambio absoluto desde $x = 1,50$ hasta $x = 2,00$ es de solo $0,03^\circ$. Finalmente se puede observar un aumento lineal del volumen de la celda unidad con el contenido en itrio. Este comportamiento de los parámetros de la celda unidad, siguiendo la ley de Vegard, es una clara indicación de la solubilidad sólida de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en la estructura $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ para composiciones de $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $1,50 \leq x \leq 2,00$ a temperaturas altas.

Por otra parte, dado el comportamiento de este sistema para los polimorfos β y γ , es muy probable que en el caso de $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forme también una solución sólida, con iones Lu (III) e Y (III) compartiendo igualmente el único sitio cristalográfico de tierra rara de esta estructura. Las pocas muestras en las que se ha obtenido $\delta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y el estrecho rango de estabilidad de este polimorfo en el diagrama temperatura-composición no permitieron realizar un estudio sistemático similar al presentado anteriormente para los polimorfos β y γ .

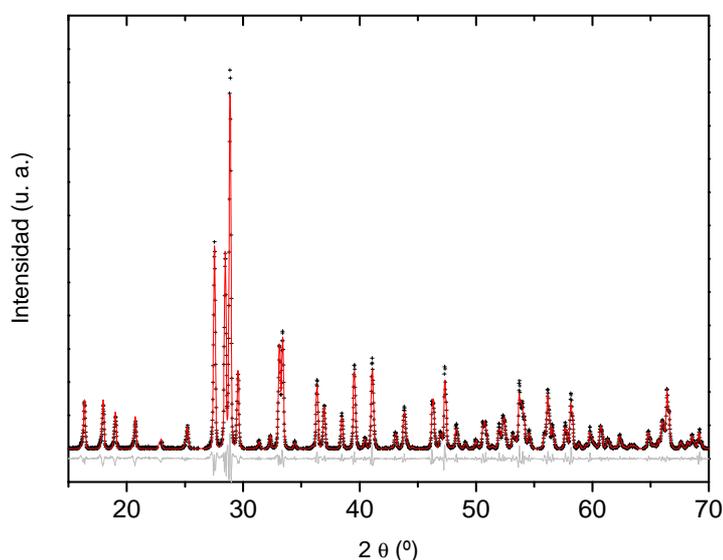


Figura 20: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y calculado (trazo sólido, rojo) de la muestra $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 1,80$ calentada a 1500°C durante 36 horas. Se muestra también la curva diferencia (gris).

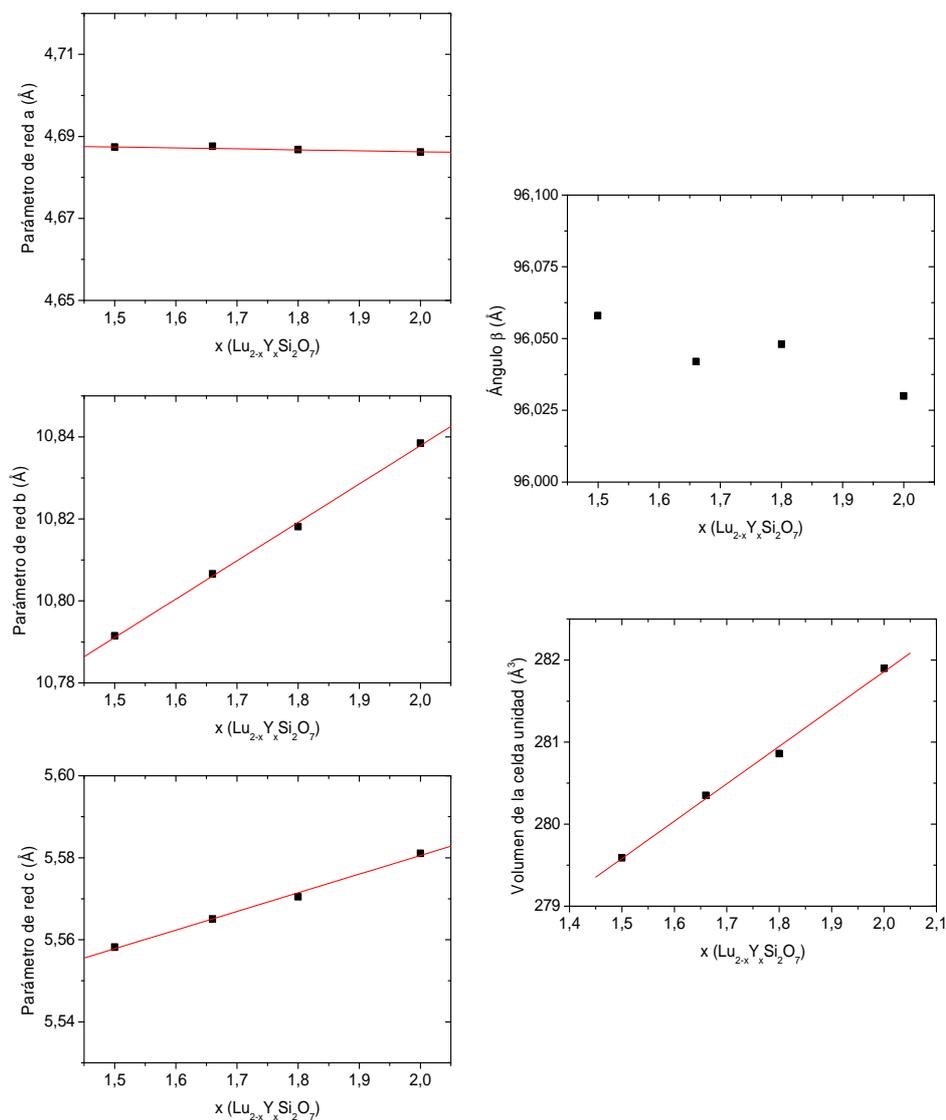


Figura 21: Parámetros de red a , b , c , β y volumen de la celda unidad de $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ para las muestras de composición $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $1,50 \leq x \leq 2,00$ frente a la composición. El error es aproximadamente del tamaño de los puntos.

Los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si de estas muestras se presentan en la figura 22. El espectro de la composición $x = 2,00$ presenta una señal a $-92,7$ ppm, en concordancia con el estudio de Parmentier et al.¹² sobre Resonancia Magnética Nuclear de polimorfos puros de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. El máximo de la señal se desplaza hacia frecuencias más altas a medida que aumenta el contenido en lutecio, con una variación total desde $x = 2,00$ hasta $x = 1,50$ de $0,5$ ppm, como se observó también en el caso de las estructuras $\beta\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ y que se explica en base a la diferencia de electronegatividad de los

grupos OY y OLu. También, como en aquel caso, se observa aquí un aumento en la anchura de los espectros a medida que aumenta el contenido en lutecio, hecho este que se relaciona con la distribución aleatoria de cationes Lu (III) e Y (III) en la estructura cristalina. Sin embargo, la señal del espectro de la muestra con composición $x = 1,66$, presenta un hombro a frecuencias altas que podría deberse a entornos locales de Si más ricos en lutecio que la composición media de la muestra.

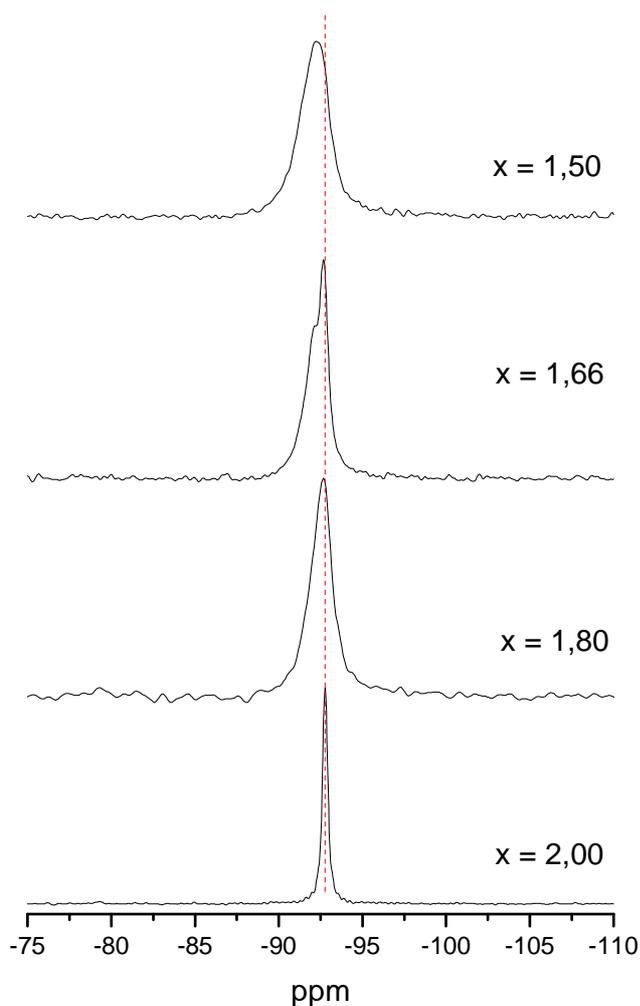


Figura 22: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las muestras de $\gamma\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$

IV.B.III.V REVERSIBILIDAD $\gamma \rightarrow \beta$ EN EL SISTEMA $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$

Felsche⁶ llevó a cabo un estudio sobre la reversibilidad de las transiciones de fases en disilicatos de tierras raras observando, en general, constantes de tiempo elevadas para la transformación de la fase de alta temperatura en la de baja temperatura.

Incluso algunas de las transiciones inversas no fueron nunca observadas tras periodos de tiempo razonables, del orden de 100 horas. Este es el caso, por ejemplo, de la transición $\gamma \rightarrow \beta$ en $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Su homólogo, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ha mostrado únicamente una transición reversible, la $\delta \rightarrow \gamma$,¹⁷ tras un calentamiento prolongado a una temperatura ligeramente por debajo de la de transición. En la presente sección se analiza la influencia de la presencia de lutecio en la reversibilidad de la transición $\gamma \rightarrow \beta$ de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Se parte de la hipótesis de que, al presentar $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sólo el polimorfo β en todo el rango de temperatura, se podría favorecer dicha transición $\gamma \rightarrow \beta$ en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dopado con lutecio.

Las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $1,50 \leq x \leq 2,00$ que se han señalado en la tabla 7 con un asterisco, todas con estructura $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, se calentaron a 1300°C durante 240 horas. A esta temperatura el polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es el estable para todas las composiciones del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, según se mostró en la sección anterior.

En la parte izquierda de la figura 23 se representan los diagramas de difracción de rayos X de la muestra con composición $\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ antes y después del tratamiento térmico de reversibilidad, así como el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al polimorfo β de esa misma composición, tomado de este mismo capítulo. Se puede observar que el diagrama de difracción no varía con dicho tratamiento, no apareciendo señales que puedan ser asignadas al polimorfo β . Este mismo comportamiento se observa para las demás composiciones estudiadas. Sin embargo, es posible que se hayan producido cambios estructurales en el orden local en torno al silicio, no detectables por XRD. La técnica de MAS-NMR de ^{29}Si puede aportar información útil en este sentido. El espectro de la muestra inicial, $\gamma\text{-Lu}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ (figura 23 derecha, representación a) presenta una única señal con un desplazamiento químico de $-92,2$ ppm. El espectro de la misma muestra tras el calentamiento a 1300°C durante 240 horas, (figura 23 derecha, representación b) presenta también una única señal, centrada a $-92,2$ ppm, lo que indica que no se han producido cambios apreciables en el orden local del silicio de esta estructura tras dicho tratamiento térmico. En la representación c de la figura 23 derecha se ha incluido el espectro de MAS-NMR de ^{29}Si de $\beta\text{-Lu}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7$, con el objetivo de mostrar la señal que se observaría en caso de producirse la transformación $\gamma\text{-Lu}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \beta\text{-Lu}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_7$. Este mismo comportamiento es el que se observa para las demás muestras sometidas al tratamiento de reversibilidad. Por lo tanto, tanto los datos de

XRD como los de MAS-NMR de ^{29}Si permiten afirmar que la transición $\gamma \rightarrow \beta$ no tiene lugar en el sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, al menos tras 10 días de calentamiento.

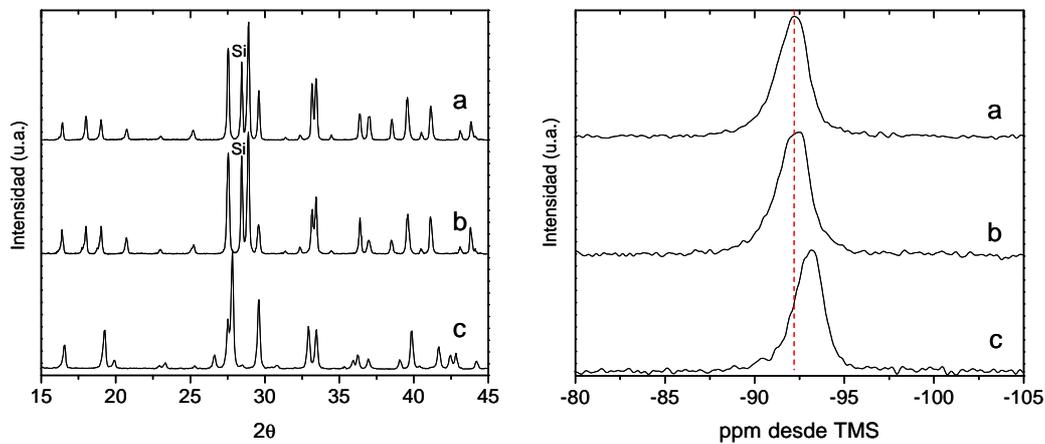
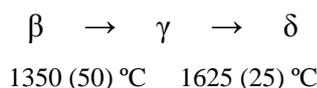


Figura 23: Diagramas de difracción de rayos X (izquierda) y espectros de MAS-NMR de ^{29}Si (derecha) de: (a) muestra $\gamma\text{-Lu}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_7$; (b) muestra (a) calentada a 1300°C durante 240 horas; (c) $\beta\text{-Lu}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_7$ (datos tomados de este mismo capítulo)

IV.B.IV DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN

Los resultados obtenidos en el presente capítulo se resumen en los siguientes puntos:

1. Las temperaturas de transición observadas entre los polimorfos de alta temperatura de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro son:



2. La muestra de composición intermedia LuYSi_2O_7 consiste en una solución sólida de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con estructura tipo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a temperaturas iguales o superiores a 1200°C .
3. Se forma una solución sólida entre $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a 1300°C para todas las composiciones; es decir, se mantiene la estructura del polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con los átomos de itrio y lutecio compartiendo el sitio cristalográfico de la tierra rara.
4. Las muestras del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ para composiciones con $x \geq 1,5$ cristalizan como $\gamma\text{-Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con lutecio e itrio compartiendo el sitio cristalográfico de la tierra rara a temperaturas elevadas, como se ha mostrado en la tabla 8.
5. El polimorfo $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se observa siempre acompañado de $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a temperaturas muy altas, desde $1625(25)^\circ\text{C}$ y para composiciones $1,86 \leq x < 2$.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos así como el hecho conocido de la estabilidad de $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en todo el rango de temperatura⁶ se ha elaborado el diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, representado en la figura 24. Para confeccionar este diagrama se han considerado temperaturas superiores a 1250°C . A temperaturas inferiores se observan los polimorfos α e $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Las temperaturas

relativamente bajas en las que aparecen estos polimorfos hace que su cinética sea extremadamente lenta, habiéndose requerido tiempos de calentamiento muy largos para obtener resultados termodinámicamente fiables.

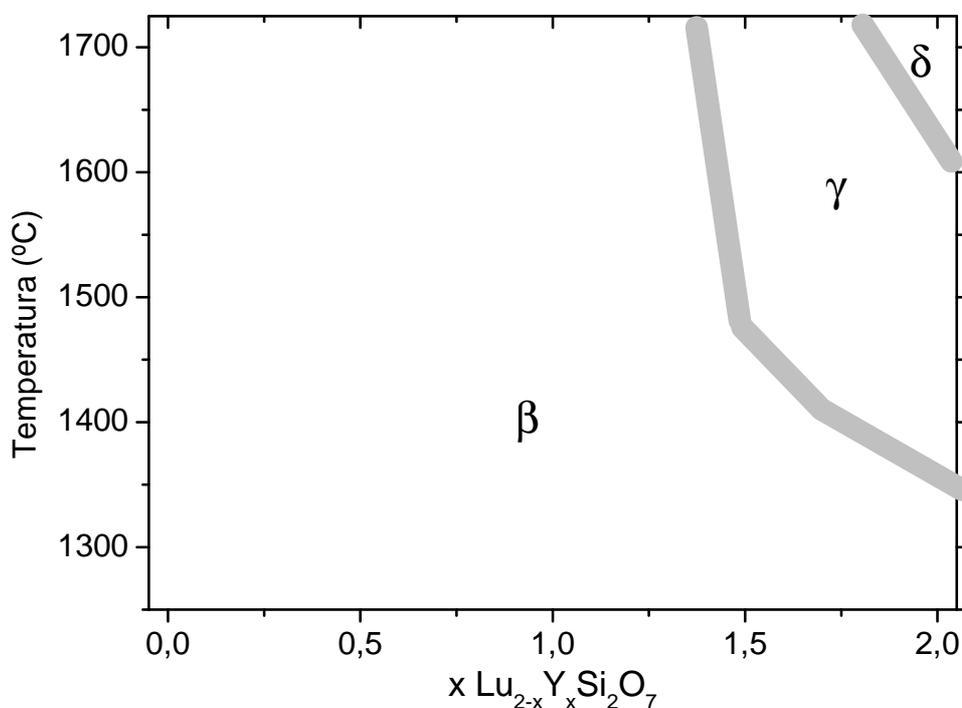


Figura 24: Diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenido a partir de los datos experimentales presentados en esta Memoria.

Dado el carácter reconstructivo de las transiciones de fase entre los polimorfos de disilicatos de tierras raras, el diagrama presentado en la figura 24 debe ser tomado con precaución, ya que es posible que los tiempos de calentamiento de las muestras en este estudio, hasta doce días, no sean aún suficientes para llegar al estado de equilibrio termodinámico. Por otra parte, el campo de estabilidad de cada polimorfo se ha determinado a partir de temperaturas de síntesis. Las temperaturas de transición entre los polimorfos en experimentos de calentamiento en los que se intenta transformar cada polimorfo en otro pueden variar de las aquí presentadas.

El polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es el que domina dicho diagrama y es el que muestra el mayor campo de estabilidad. La región de estabilidad del polimorfo $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se encuentra situada a altas temperaturas y altas concentraciones de itrio. En ambos casos

se forma una solución sólida, reemplazando el Lu (III) al Y (III) en el sitio cristalográfico de la tierra rara no sólo en el caso de β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, polimorfo presentado también por $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, sino también en γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el cual no se observa para disilicato de lutecio puro. Finalmente, la región de estabilidad de δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es muy estrecha, apareciendo este polimorfo a composiciones muy ricas en itrio, bastante próximas a $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ puro, y a temperaturas muy elevadas.

IV.B.V REFERENCIAS

- ¹ A. Escudero y A.I. Becerro, Stability of the low temperature polymorphs (γ and α) of Lu-doped $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**, *in press*.
- ² M. Díaz, I. García-Cano, S. Mello-Castanho, J.S. Moya y M.A. Rodríguez, Synthesis of nanocrystalline yttrium disilicate powder by a sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 289, 151-154.
- ³ I.J. Nekrasov y G.A. Kashirtseva, Phase relations in system Y_2O_3 - SiO_2 - H_2O at 300-650 degrees and $\text{PH}_2\text{O}=1$ kilobar, *Doklady akademii nauk SSSR*, **1976**, 231, 698-701.
- ⁴ K. Liddell y D.P. Thompson, X-ray-diffraction data for yttrium silicates, *British Ceramic Transactions and Journal*, **1986**, 85, 17-22.
- ⁵ F. Bretheau-Raynal, M. Lance y P. Charpin, Crystal data for $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, *Journal of Applied Crystallography*, **1981**, 14, 349-350.
- ⁶ J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, *Structure and Bonding*, **1973**, 13, 99-197.
- ⁷ A.C. Larson y R.B. Von Dreele, *GSAS: General Structural Analysis system*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM. The Regents of the University of California, **1994**.
- ⁸ G.J. Redhammer y G. Roth G, Beta- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K, *Acta Crystallographica, Sect C: Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, I103-I106.
- ⁹ F. Soetebier y W. Umland, Crystal structure of lutetium disilicate, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **2002**, 217, 22-22.
- ¹⁰ D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan y G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40, 70-76.
- ¹¹ A.I. Becerro, M. Naranjo, A.C. Perdigón y J.M. Trillo, Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of γ -yttrium disilicate, *Journal of the American Ceramic Society*, **2003**, 86, 1592-1594.
- ¹² J. Parmentier, P.R. Bodart, L. Audoin, G. Massouras, D.P. Thompson, R.K. Harris, P. Goursat y J.L. Bessons, Phase transformations in gel-derived and mixed-powder-derived yttrium disilicate, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, by X-ray diffraction and Si-29 MAS NMR, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 149, 16-20.
- ¹³ A.I. Becerro, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **1997**.
- ¹⁴ R. Dupree y M.E. Smith, Structural influences on high-resolution Y-89 NMR-spectra of solids, *Chemical Physic Letters*, **1988**, 148, 41-44.

¹⁵ G. Engelhardt y D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons, New York, **1987**.

¹⁶ N. Janes y E. Oldfield, Prediction of silicon-29 nuclear magnetic resonance chemical shifts using a group electronegativity approach: applications to silicate and aluminosilicate structures, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, *107*, 6769-6781.

¹⁷ J. Ito y H. Johnson, Synthesis and study of yttrialite, *American Mineralogist*, **1968**, *53*, 1940-1952.

¹⁸ E.M. Levin, C.R. Robbins y H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, **1969**, vol II, fig 2388. Editado por M.K. Research American Ceramic Society, Columbus, OH.

¹⁹ A.N. Christensen, R.G. Hazell y A.W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chemica Scandinavica*, **1997**, *51*, 37-43.

IV.C SISTEMA $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Objetivos

El sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ es similar al presentado en el capítulo anterior, ya que ambos comparten uno de los miembros finales, $Y_2Si_2O_7$, mientras que el otro componente, $Sc_2Si_2O_7$ en este caso y $Lu_2Si_2O_7$ en el anterior, sólo presenta un único polimorfo, β , en todo el rango de temperatura.

Los objetivos del presente capítulo son:

1. Establecer las transiciones de fase con la temperatura y la composición
2. Analizar los cambios estructurales que tienen lugar a lo largo de dos isothermas, 1300° y 1600°C, en las que se observan los polimorfos β y γ , respectivamente.

IV.C.I SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras de este sistema se sintetizaron siguiendo un método de síntesis sol-gel modificado similar al presentado en el capítulo anterior. Se prepararon muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con composiciones $x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 1,00; 1,30; 1,50; 1,70; 1,80; 1,90; 1,94; 1,98$ y $2,00$. Para cada composición se disolvieron en 5 mL de etanol las cantidades estequiométricas de nitratos de itrio y de escandio. Sobre esta solución se añadió otra con la cantidad estequiométrica de TEOS, tetraetilortosilicato, disuelta en etanol, con una relación en volúmenes TEOS:EtOH 1:3. La mezcla resultante se dejó bajo agitación a 40°C hasta la formación de un gel transparente que se dejó secar durante una noche a 60°C en una estufa. Posteriormente se calcinó dicho gel a 500°C durante 1 hora con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para la eliminación de los nitratos. El xerogel obtenido a 500°C se calcinó, para todas las composiciones anteriormente citadas, a 1300°C durante 24 horas, dejando enfriar libremente al final de dicho tratamiento. Por otro lado, parte del xerogel para las muestras con composiciones $x \geq 1,50$ se calcinó a temperaturas entre 1400° y 1750° durante distintos tiempos, como se especifica en la tabla 1.

IV.C.II ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD QUÍMICA DE LAS MUESTRAS MEDIANTE TEM-EDX

La figura 1 muestra una micrografía de la muestra de composición $ScYSi_2O_7$ calcinada a 1300°C . En ella se pueden visualizar granos en los que se observa la presencia tanto de itrio como de escandio, según los espectros de EDX que también se muestran. El resto de las partículas observadas para dicha muestra presenta un comportamiento similar, existiendo por lo tanto una gran homogeneidad química en cuanto a la distribución de escandio, itrio y silicio. Este mismo resultado se observa para las demás composiciones del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$.

En la figura 2 se muestra una imagen de TEM de la muestra de $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $x = 1,90$ calcinada a 1600°C . Se puede observar que el tamaño de partícula ha aumentado considerablemente, comparado con el mostrado a temperaturas inferiores

(ver figura 1) Por otra parte, los espectros de EDX de los dos granos mostrados presentan señales de emisión características tanto de itrio como de escandio. El resto de granos de esta muestra presenta morfologías y espectros de EDX similares a los mostrados en la figura 2, lo que indica la gran homogeneidad química de la muestra.

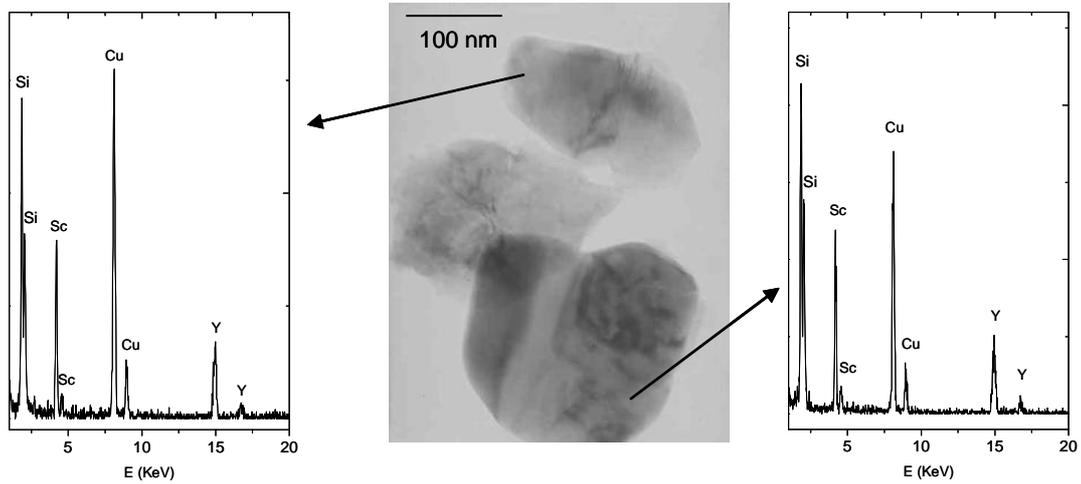


Figura 1: Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra con composición $ScYSi_2O_7$ calcinada a $1300^\circ C$ y espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX) de dos granos diferentes, que indican la presencia conjunta de escandio e itrio en un mismo grano.

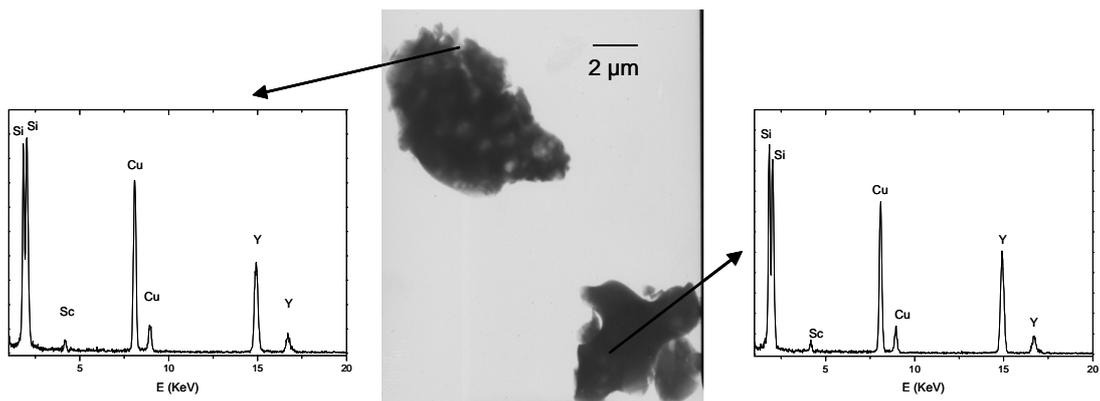


Figura 2: Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra de $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $x = 1,90$ calcinada a $1600^\circ C$ y espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX) que indican la presencia conjunta de escandio e itrio en los granos observados.

IV.C.III POLIMORFOS OBSERVADOS EN EL SISTEMA $Sc_2Si_2O_7$ – $Y_2Si_2O_7$

En la tabla 1 se muestran los polimorfos observados tras calentar a diferentes temperaturas los xerogeles del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ durante distintos periodos de tiempos.

Tabla 1: Polimorfos de $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ obtenidos tras calcinación de los xerogeles a diferentes temperaturas y tiempos. En el caso de que aparezcan dos polimorfos distintos, el mostrado en primer lugar es el más abundante. Los polimorfos mostrados entre paréntesis se encuentran en muy pequeña proporción. $\beta = \beta$ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$, $\gamma = \gamma$ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ y $\delta = \delta$ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$.

		x ($Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$)												
		0,00	0,20	0,40	0,60	1,00	1,30	1,50	1,70	1,86	1,90	1,94	1,98	2,00
T (°C) y tiempo	1300 24 h	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β	β
	1400 24 h	β	β	β	β	β	β	β	β	β	$\beta+(\gamma)$	$\beta+\gamma$	$\gamma+\beta$	$\gamma+\beta$
	1500 24 h													
	4 d									$\beta+(\gamma)$	$\gamma+(\beta)$	$\gamma+\beta$	$\gamma+(\beta)$	$\gamma+(\beta)$
	1600 24 h									γ	γ	γ	γ	γ
	1650 24 h						β	β	β	γ	γ	γ	$\gamma+(\delta)$	$\gamma+(\delta)$
	1700 12 h						β	β	β	γ		γ		
	24 h						β	β	β	γ		γ		
1750 12 h							β	β	γ		γ		δ	

Se observa cómo el polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$ es el estable a todas las temperaturas para aquellas composiciones del sistema con $x \leq 1,70$. La región de estabilidad del polimorfo γ - $RE_2Si_2O_7$ aparece a temperaturas elevadas, entre 1400° y 1500°C dependiendo de la composición, para las muestras con $x \geq 1,86$. El polimorfo δ - $RE_2Si_2O_7$ sólo se observa, acompañado por el γ , para la composición $x = 1,98$ a 1650°C, además de en el caso de $Y_2Si_2O_7$ puro. En todos los casos en los que se observa el polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$ sólo se observa un único diagrama de difracción de rayos X correspondiente a dicha estructura, lo que apunta, como en el caso del sistema anterior, a que en este sistema se forman también soluciones sólidas entre sus miembros finales para las composiciones y temperaturas donde aparece este polimorfo. Por otra parte, al igual que en el sistema $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$, a temperaturas elevadas, mayores de 1400°C

y composiciones ricas en itrio ($x \geq 1,86$) se observa la presencia del polimorfo γ - $RE_2Si_2O_7$, obteniéndose como único polimorfo a $1600^\circ C$ para todas las composiciones implicadas. Por lo tanto, análogamente a lo presentado en el capítulo anterior, se observa una cierta solubilidad sólida de $Sc_2Si_2O_7$ en γ - $Y_2Si_2O_7$ a altas temperaturas y altas concentraciones de itrio.

Siguiendo los datos de la tabla 1, se presentan a continuación estudios detallados por XRD y por ^{29}Si MAS-NMR de dos isoterms seleccionadas: $1300^\circ C$ y $1600^\circ C$. A $1300^\circ C$ todas las composiciones del sistema estudiado presentan el polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$, mientras que a $1600^\circ C$ el polimorfo γ - $RE_2Si_2O_7$ es el único existente para composiciones con $x \geq 1,86$. Se pretende de este modo estudiar el comportamiento de este sistema desde el punto de vista del orden tanto a largo como a corto alcance.

IV.C.IV ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ A 1300°C

IV.C.IV.I ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 3 muestra porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calcinadas a 1300°C durante 24 horas.

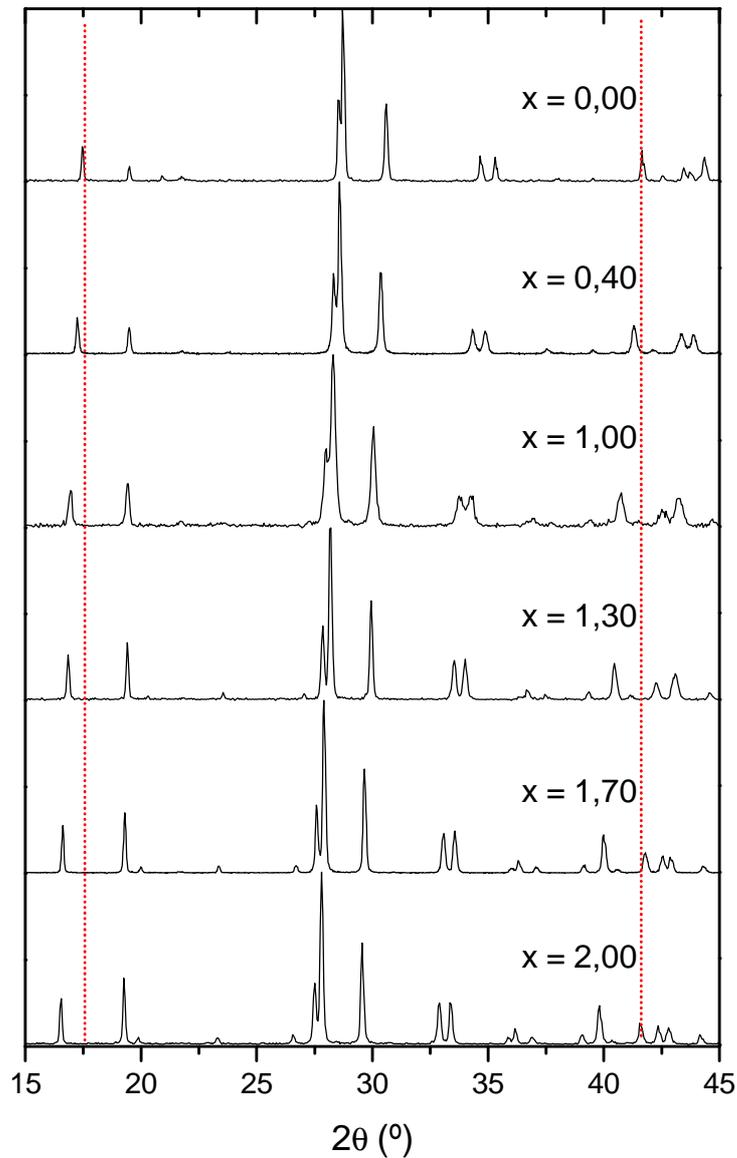


Figura 3: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ calcinadas a 1300°C durante 24 horas. Se han añadido líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las señales con la composición.

El diagrama de la muestra de composición $x = 0,0$, $Sc_2Si_2O_7$ puro, es idéntico al mostrado en la ficha JCPDS 72-0779, correspondiente a β - $Sc_2Si_2O_7$, como es de esperar. El diagrama de la muestra de $Y_2Si_2O_7$ puro, $x = 2,0$, es equivalente al presentado por β - $Y_2Si_2O_7$, ficha JCPDS 38-0440. Cada una de las muestras de composición intermedia entre los dos miembros puros de este sistema sólo aparece un único diagrama de difracción correspondiente al polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$, sin señales dobles que puedan indicar inmiscibilidad. Sin embargo, ni la posición ni la intensidad de las señales coinciden exactamente con las mostradas en las cartas de difracción de los compuestos puros β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$. Al aumentar el contenido en itrio se observa que las señales se desplazan a ángulos 2θ más bajos (para visualizar tal cambio se han trazado líneas verticales en dicha figura 3). Asimismo, se producen cambios en la intensidad de las señales de difracción, como se observa en la relación de intensidad de las señales alrededor de 17° y $19^\circ 2\theta$. Los resultados aquí presentados parecen indicar, como en el caso del sistema estudiado anteriormente, que existe una solubilidad sólida completa entre β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$ a $1300^\circ C$. Tanto la variación del contenido de la celda unidad así como el cambio en sus dimensiones al introducir itrio, de mayor tamaño que el escandio, explican el comportamiento de los diagramas de difracción con la composición.

Para confirmar estas afirmaciones, se ha estudiado la variación de los parámetros de la celda unidad de β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con la composición. Los parámetros de la celda unidad para todas las composiciones se obtuvieron a partir de diagramas de difracción de rayos X específicamente registrados para tal fin, posteriormente ajustados mediante el método de Le Bail,¹ como se describió en la sección correspondiente del capítulo III, dedicado a las *Técnicas Experimentales*. Para realizar tales ajustes se consideró el grupo espacial de simetría $C2/m$, que es el que se ha descrito para los miembros finales β - $Sc_2Si_2O_7$,² y β - $Y_2Si_2O_7$.³ Para aquellas muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con composición $x \leq 1$ se partió de los parámetros de β - $Sc_2Si_2O_7$,⁴ mientras que se usaron los de β - $Y_2Si_2O_7$ ⁵ como parámetros iniciales en las muestras con composición $x > 1$. En la figura 4 se representa el diagrama de difracción experimental, el ajuste y la curva diferencia entre ambos para la muestra de composición $x = 1,0$ ($Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$). Los ajustes correspondientes al resto de composiciones del sistema son muy similares a este y no se muestran. Se observa que todas las señales de difracción se pudieron ajustar sobre la base de una celda unidad de simetría monoclinica con grupo espacial $C2/m$, no

observándose señales extras que pudieran indicar segregación de los miembros puros del sistema.

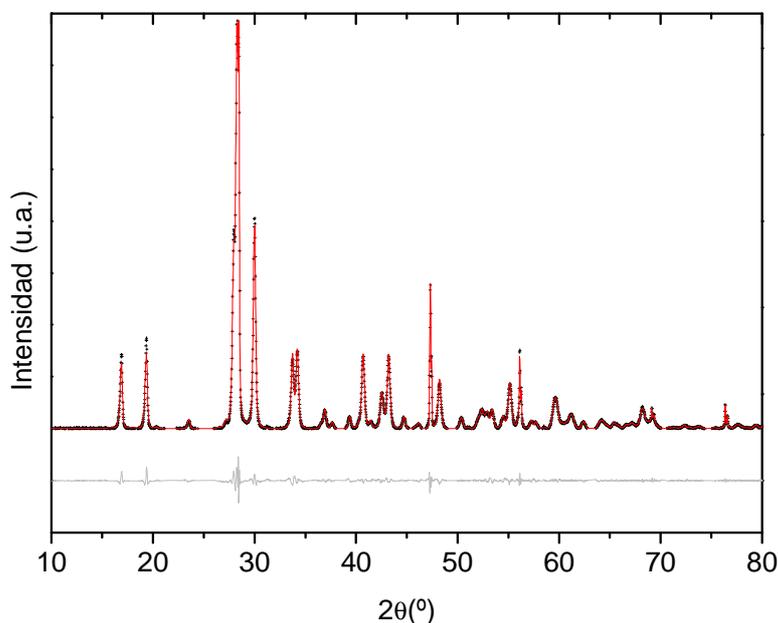


Figura 4: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y calculado (trazo sólido, rojo) de la muestra con composición $ScYSi_2O_7$ calentada a 1300°C . Se muestra también la curva diferencia entre ambos (gris). Se han eliminado las difracciones de baja intensidad correspondientes a RE_2SiO_5 .

En la figura 5 se ha representado la evolución de los parámetros de la celda unidad de $\beta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con la composición, según los datos obtenidos tras el ajuste anterior. Se observa que tanto el parámetro a como el b aumentan linealmente con el contenido en itrio, alrededor de un 5 % desde los valores de $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a los de $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. El parámetro c varía poco de un miembro final al otro, con un incremento de un 1%. Sin embargo, la variación de dicho parámetro de red muestra dos pendientes distintas con un punto de inflexión aproximadamente en $x = 1,0$. Algo parecido se observa en el comportamiento del ángulo β de la celda unidad el cual, dado el valor similar presentado por los miembros puros, desciende sólo ligeramente al aumentar el contenido en itrio, con un cambio total de aproximadamente un 1%. La variación del ángulo β con la composición presenta también dos pendientes, con un punto de inflexión situado hacia la composición $x = 1,0$. Finalmente, el volumen de la celda unidad aumenta linealmente con la composición de una forma clara. Así pues, desde un punto de vista de orden a largo alcance, existe solubilidad sólida completa entre β -

$Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$ a $1300^\circ C$, conservando la estructura del polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$. Sin embargo, deben existir cambios locales que causen el comportamiento ligeramente anómalo observado en los parámetros c y β de la celda unidad.

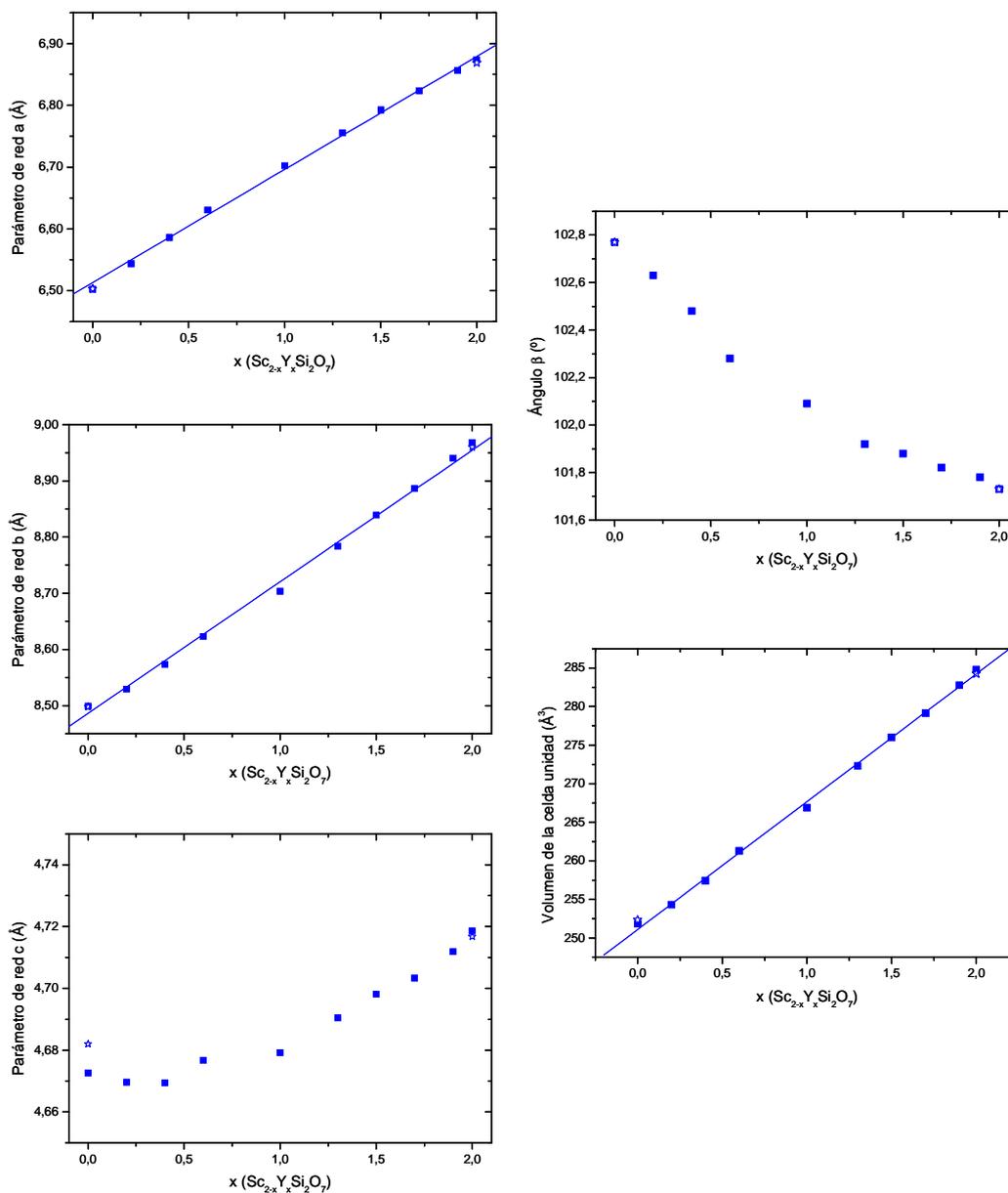


Figura 5: Variación de los parámetros de red a , b , c , β y volumen del sistema $Sc_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ en función de la composición. Los puntos representan los valores experimentales de este estudio, mientras que las estrellas representan los valores descritos en la bibliografía para los miembros finales del sistema.^{4,5}

IV.C.IV.II ESTUDIO MEDIANTE MAS-NMR DE ^{29}Si . ESTIMACIÓN DEL ÁNGULO Si-O-Si

La figura 6 muestra los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si de algunas muestras seleccionadas del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calcinadas a $1300^\circ C$ durante 24 horas.

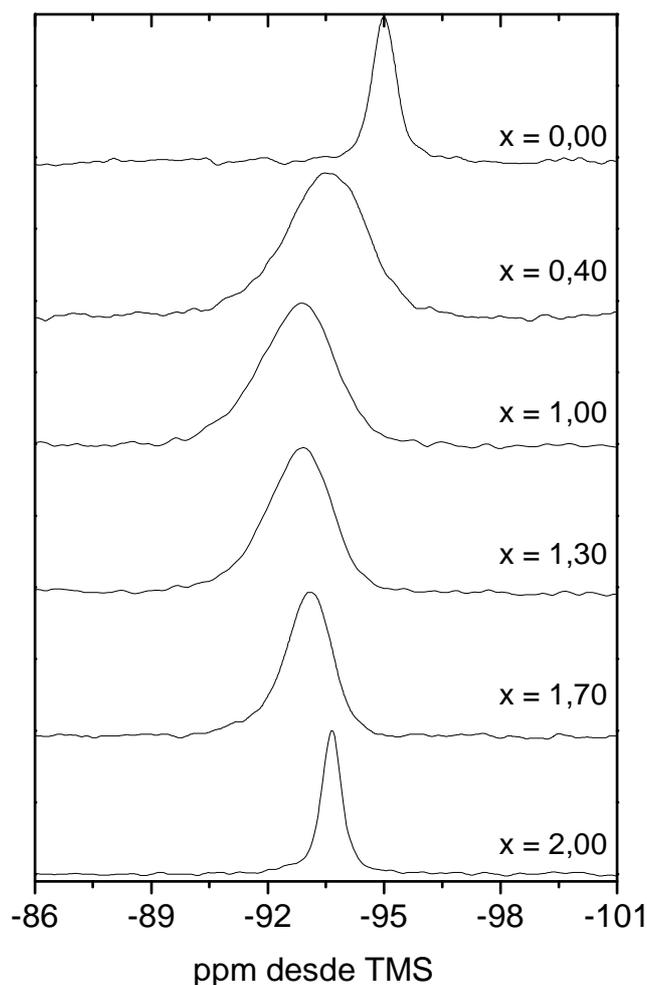


Figura 6: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de algunas muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con estructura β - $RE_2Si_2O_7$.

En todos los casos se observa una única banda que se encuentra dentro de la región de los entornos Q^1 de silicio,⁶ que son los que presentan las unidades $[Si_2O_7]^{6-}$ de la estructura β - $RE_2Si_2O_7$. El máximo de la banda respecto a la composición se ha representado con cuadrados en la figura 7. Se observa que los valores de los miembros

puros del sistema están de acuerdo con los descritos en la bibliografía tanto para β - $Sc_2Si_2O_7$ ⁷ como para β - $Y_2Si_2O_7$.⁸ En los espectros de ²⁹Si MAS-NMR de todas las composiciones intermedias aparece una única señal simétrica, no observándose señales propias de los miembros puros, β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$. Sin embargo, la variación de la posición de la señal con la composición es claramente no lineal, como se observa en la figura 7, presentando un comportamiento parabólico con un máximo a una composición alrededor de $x = 1,0$, punto aproximado en el que se observaban cambios en las pendientes en la variación de los parámetros de la celda unidad b y β . Dados los resultados presentados en el apartado anterior, que indican una solubilidad sólida completa en el sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ a 1300°C, parece que el causante del comportamiento no lineal de la posición de la señal de resonancia magnética nuclear frente a la composición no debe ser la falta de miscibilidad entre β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$, sino que dicho comportamiento debe ser causado por un leve cambio estructural en torno a los átomos de silicio como consecuencia de la coexistencia de itrio y escandio en la estructura. Este cambio estructural debe estar relacionado también con el comportamiento de los parámetros de red anteriormente citados a esa misma composición intermedia.

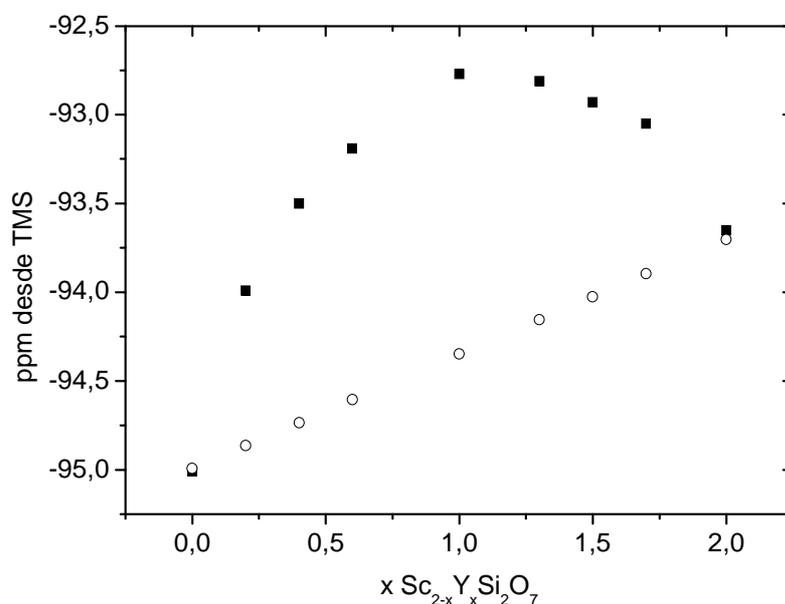


Figura 7: Cuadrados: valores de desplazamiento químico de ²⁹Si frente a la composición de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$; círculos: desplazamiento químico calculado para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ según la expresión de Janes y Oldfield considerando un ángulo Si-O-Si de 180° para todas las composiciones.

En el capítulo anterior (IV.B), en el que se describió el sistema $Lu_{2-x}Y_xSi_2O_7$, se presentó una ecuación, propuesta por Janes y Oldfield,⁹ que permite obtener valores teóricos de desplazamiento químico de ^{29}Si a partir de los valores de electronegatividad de los grupos enlazados al Si y de ciertas consideraciones estructurales, como el ángulo Si-O-Si. Se recuerda que en el caso de los disilicatos, en el que el silicio está unido a ligandos tipo P, la ecuación es la siguiente:

$$\delta ^{29}Si = -24,336 \Sigma EN + 279,27 \quad (1)$$

donde ΣEN es la suma de los valores de electronegatividad de los grupos unidos al Si, es decir, de un grupo OSi y de tres grupos ORE_2 (que se consideran como seis grupos ORE). La ecuación propuesta por Janes y Oldfield para el cálculo de la electronegatividad del grupo OSi, tiene en cuenta el valor del ángulo Si-O-Si (α) del doble tetraedro que conforma la estructura del disilicato:

$$EN (OSi) = (\alpha / 136,79) + 2,9235 \quad (2)$$

Por otra parte, la electronegatividad del grupo OY fue calculada en el capítulo anterior, obteniéndose un valor de 3,6984. Para calcular el valor de la electronegatividad del grupo OSc se ha empleado el valor del desplazamiento químico experimental del propio β - $Sc_2Si_2O_7$, -95,0 ppm. Teniendo en cuenta este valor y usando las ecuaciones anteriores se obtiene un valor de 3,7131 para la electronegatividad del grupo OSc, considerando un ángulo Si-O-Si de 180° , como corresponde al compuesto β - $Sc_2Si_2O_7$.⁴

Tomando los valores de las electronegatividades de los grupos OSc y OY y tomando un valor del ángulo Si-O-Si de 180° para el cálculo de la electronegatividad del grupo OSi, se ha procedido al cálculo del valor teórico del desplazamiento químico de ^{29}Si para cada miembro de la solución sólida del sistema β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$. En la figura 7 se han representado, con círculos, los valores obtenidos. Se observa que el desplazamiento químico calculado de esta manera presenta una variación lineal con la composición, en evidente desacuerdo con los valores observados experimentalmente. Este resultado indica que la estructura de los miembros intermedios del sistema β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ debe presentar un ángulo Si-O-Si diferente de 180° .

Se ha procedido, a continuación, a calcular dicho ángulo Si-O-Si, para lo cual se ha realizado el procedimiento inverso al empleado para calcular los desplazamientos químicos teóricos. Así, se han empleado los valores experimentales de los desplazamientos químicos y se ha dejado como incógnita, en las ecuaciones (1) y (2), el valor del ángulo Si-O-Si. Los resultados se presentan en la figura 8. El valor del ángulo Si-O-Si, de 180° en los miembros finales del sistema, disminuye exponencialmente a medida que dichos miembros se dopan con el catión contrario, alcanzando un valor mínimo de $170,8^\circ$ para la composición intermedia ($x = 1,0$). Por lo tanto, la presencia conjunta, en la estructura β - $RE_2Si_2O_7$, de Sc (III) e Y (III) provoca un cambio en el ángulo Si-O-Si de las unidades disilicato $[Si_2O_7]^{6-}$ hacia valores inferiores a 180° , con el fin de permitir acomodar dichos cationes, que presentan una diferencia de tamaño considerable. Este cambio no se observó en el sistema $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$, en el que todas las composiciones con estructura β - $RE_2Si_2O_7$ presentaban un ángulo Si-O-Si de 180° .

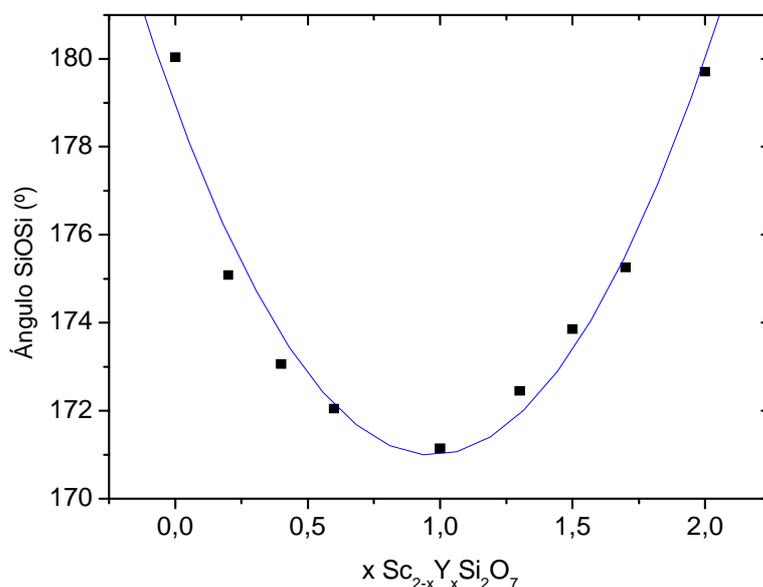


Figura 8: Ángulos Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$ para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calculados según la ecuación de Janes y Oldfield⁹ a partir de los datos experimentales de ^{29}Si MAS-NMR

En términos cristalográficos, un ángulo Si-O-Si diferente de 180° en el doble tetraedro de silicio, implica una pérdida de simetría en la celda unidad de la estructura

β - $RE_2Si_2O_7$, que conduce a un grupo espacial diferente del $C2/m$, ya que el plano m no permite ángulos Si-O-Si distintos de 180° . La estructura de los miembros intermedios debe describirse ahora en términos del grupo espacial monoclinico $C2$, que permite ángulos Si-O-Si diferentes de 180° ; dicho grupo ya fue empleado por Smolin¹⁰ para describir el compuesto β - $Yb_2Si_2O_7$. Este resultado no es de extrañar si se tiene en cuenta que, si bien la asignación del grupo $C2/m$ a los miembros puros β - $Sc_2Si_2O_7$ y β - $Y_2Si_2O_7$, se ha confirmado recientemente mediante el empleo de difracción de monocristal,^{5,11} el valor del factor de temperatura del oxígeno puente (aquel entre los dos tetraedros de SiO_4) en ambos casos es inusualmente alto, lo que indica una movilidad elevada de dicho oxígeno.

En la figura 9 se han representado los diagramas de difracción de rayos X simulados con el programa GSAS¹² para β - $Yb_2Si_2O_7$, usando las dos descripciones encontradas en la bibliografía: $C2$ ¹⁰ (arriba) y $C2/m$ ¹³ (abajo). Se puede observar que ambos diagramas de difracción son extremadamente parecidos, lo que justifica que no se encontraran dificultades en el cálculo de los parámetros de celda unidad de β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ presentados en la sección anterior empleando el grupo $C2/m$.

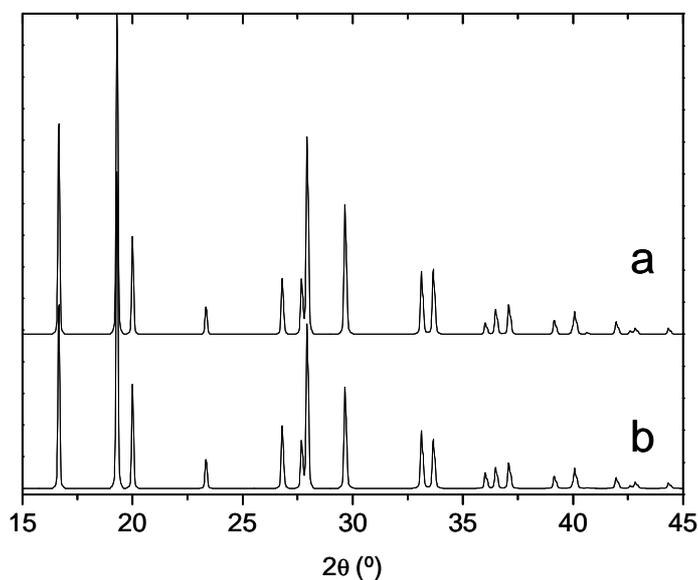


Figura 9: Diagramas de difracción de rayos X de β - $Yb_2Si_2O_7$ obtenidos por el programa GSAS¹² usando (a) la descripción de la estructura en el grupo de simetría espacial $C2$ ¹⁰; (b) en el grupo de simetría espacial $C2/m$.¹³

Una vez que la Resonancia Magnética Nuclear ha indicado que el grupo espacial $C2$ es más conveniente que el $C2/m$ para describir la estructura de las composiciones intermedias del sistema $\beta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, se ha procedido al refinamiento de tales estructuras en el grupo $C2$ a partir de los diagramas de difracción correspondientes, empleando para ello el método de Rietveld, como se describió en el capítulo *Técnicas Experimentales* de la presente Memoria. Se partió, para cada composición, de los parámetros de red obtenidos en la sección anterior mediante el método Le Bail en el grupo $C2/m$. En cuanto a las posiciones atómicas, se emplearon aquellas descritas por Smolin¹⁰ para $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en la descripción con grupo espacial $C2$. Se refinaron los siguientes parámetros: coeficientes del *background*, escala del histograma, perfiles de picos, parámetros de red, posiciones atómicas, factores de ocupación del escandio y del itrio y factores de temperatura isotrópicos de todos los átomos. La figura 10 muestra el diagrama de difracción experimental, el ajuste y la curva diferencia entre ambos de la muestra de $\beta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con composición $x = 0,20$, considerando el grupo espacial de simetría $C2$.

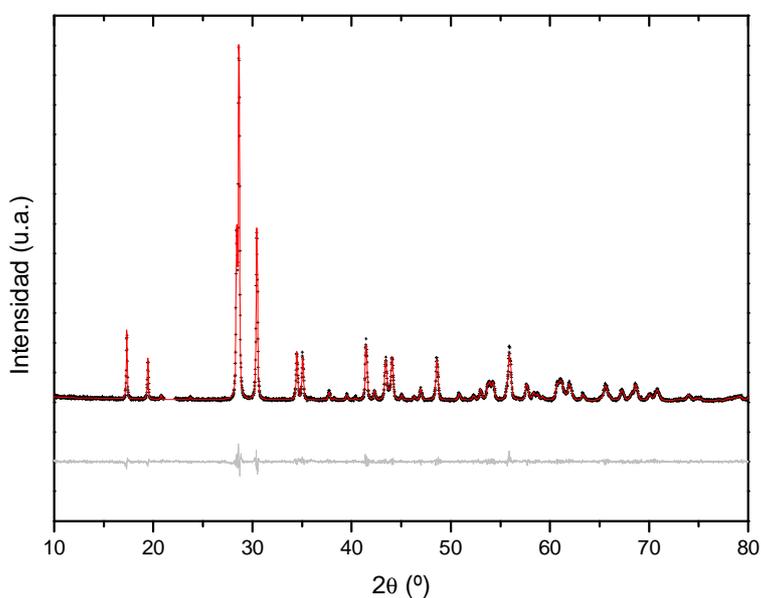


Figura 10: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y calculado considerando un grupo espacial $C2$ (trazo sólido, rojo) de la muestra $\beta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ con $x = 0,20$. Se muestra también la curva diferencia entre ambos (gris). Se ha eliminado del diagrama experimental la región hacia $21,5^\circ 2\theta$, donde aparecía una señal de difracción de baja intensidad de cristobalita.

La tabla 2 contiene el resultado del refinamiento de cada una de las composiciones del sistema, incluyendo los parámetros de bondad en el ajuste (Rwp y GOF). Se hace constar que el refinamiento de cada una de las estructuras empleando el grupo espacial $C2/m$ produce valores de los parámetros de bondad en el ajuste extremadamente similares a los obtenidos empleando $C2$, lo que habría hecho imposible discernir entre ambos grupos espaciales con el empleo aislado de la técnica de difracción.

Tabla 2: Resultados del ajuste mediante TOPAS¹⁴ de los diagramas de difracción de las muestras de $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calcinadas a 1300°C durante 24 horas considerando el grupo espacial $C2$. Se muestra el valor de los parámetros Rwp y GOF , que indican la bondad del ajuste, el ángulo Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$ y los factores de ocupación de los dos sitios cristalográficos de tierra rara.

x $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$	Rwp	GOF	Ángulo Si-O-Si	Sitio A		Sitio B	
				Sc	Y	Sc	Y
0,20	15,538	1,17	171,1	0,93	0,07	0,95	0,07
0,40	14,213	1,10	171,8	0,81	0,19	0,88	0,12
0,60	16,124	1,32	167,1	0,78	0,22	0,82	0,18
1,00	12,436	1,11	164,1	0,58	0,41	0,55	0,45
1,30	12,118	1,13	166,5	0,45	0,55	0,40	0,60
1,50	13,351	1,25	171,2	0,31	0,69	0,34	0,66
1,70	12,584	1,16	172,1	0,24	0,76	0,12	0,88
1,90	12,476	1,25	177,8	0,07	0,93	0,04	0,96

En la figura 11 se han representado los ángulos Si-O-Si de la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ según la composición del sistema β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ obtenidos tras el refinamiento estructural considerando el grupo espacial de simetría $C2$. En ella se puede observar la misma tendencia de cambio que indicaban los datos de resonancia magnética nuclear según las electronegatividades de grupo, si bien los valores absolutos difieren ligeramente de aquellos.

Hay que mencionar, por último, que, dado que la descripción de la estructura β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ descrita en el grupo espacial $C2$ presenta dos sitios cristalográficos de tierra rara, frente a sólo uno en el caso del grupo $C2/m$, estudios de NMR tanto de ^{89}Y como de ^{45}Sc podrían confirmar las conclusiones expuestas en esta sección. Sin

embargo, la sonda de resonancia magnética nuclear disponible en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (CICIC) no permite el estudio de dichos núcleos y por ello se ha solicitado recientemente el acceso al espectrómetro instalado en el *Centre de Reserche de Materiaux a Haute Temperatur* de Orleáns (Francia) para realizar tales medidas.

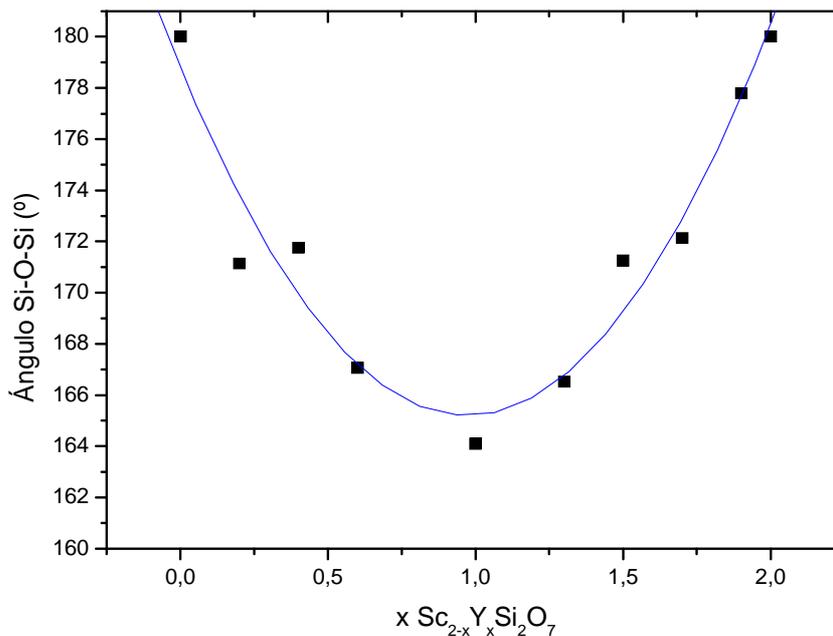


Figura 11: Ángulos Si-O-Si del grupo $[Si_2O_7]^{6-}$ para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calculados tras el refinamiento estructural según el método de Rietveld a partir de los datos de difracción de rayos X.

La figura 12 derecha muestra la celda unidad de β -ScYSi₂O₇ según los datos procedentes del refinamiento estructural siguiendo el método de Rietveld y considerando el grupo espacial *C2* de simetría. La estructura es similar a la del polimorfo β -Y₂Si₂O₇, (grupo *C2/m*) figura 12 izquierda, salvo por la aparición de un segundo sitio cristalográfico de tierra rara, representado por esferas azules en dicha figura. El cambio en el ángulo Si-O-Si de la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ es prácticamente imperceptible.

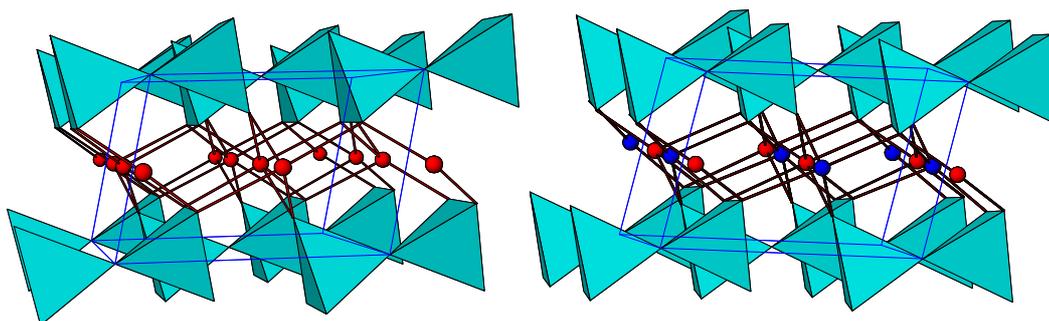


Figura 12: Izquierda: estructura del polimorfo β - $Y_2Si_2O_7$. Derecha: estructura de β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $x = 1$ representada a partir de los datos del ajuste del correspondiente diagrama de difracción de rayos X según el Método de Rietveld. Los puntos simbolizan los átomos de tierra rara y los tetraedros, unidades de SiO_4 .

Finalmente, la figura 13 muestra los valores de anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de NMR frente a la composición de cada muestra. Como se presentó en el capítulo anterior (sección IV.B.II.IV), la distribución de las tierras raras en la estructura β - $RE_2Si_2O_7$ juega un papel importante en la anchura de las señales de resonancia, ya que esta se puede correlacionar con el número de entornos (o *subentornos*) de silicio. Cada núcleo de silicio en la estructura β - $RE_2Si_2O_7$ presenta una segunda esfera de coordinación compuesta por 6 átomos de tierra rara. En el caso de una distribución homogénea de itrio y escandio, la muestra con composición $ScYSi_2O_7$ ($x = 1$) presentaría un único entorno de silicio, rodeado por 3 grupos $O_{Sc}Y$, aparte de un resto O_{Si} , mientras que una distribución al azar provocaría hasta diez entornos distintos, con un máximo en la anchura de la señal de NMR para dicha muestra. El comportamiento observado en la figura 13, en la que la anchura de la señal de NMR aumenta al alejarse de los miembros puros del sistema, parece indicar que la distribución de escandio e itrio en β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ es al azar, comportamiento similar al observado en el sistema $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$.

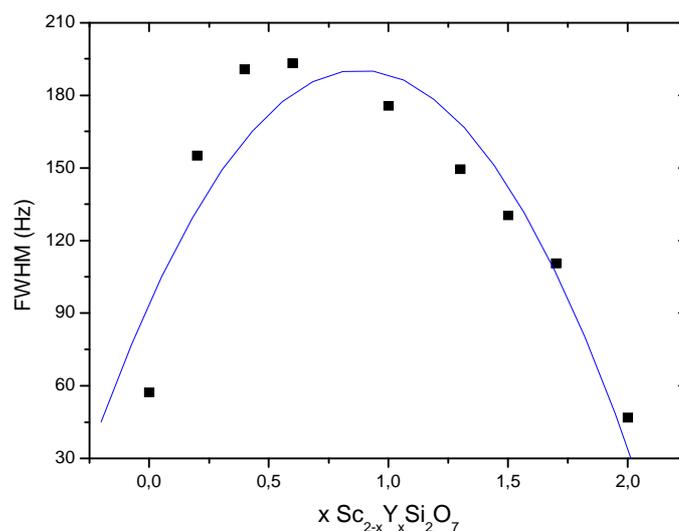


Figura 13: Valores de la anchura a mitad de altura (FWHM) de las señales de ^{29}Si MAS-NMR en función de la composición en el sistema $Sc_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$

IV.C.IV.III CONCLUSIONES

1. El sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ presenta solubilidad sólida completa a $1300^{\circ}C$, desde el punto de vista del orden a largo alcance, manteniéndose la estructura β - $RE_2Si_2O_7$. Los iones Sc (III) e Y (III) comparten el (los) sitio(s) cristalográfico(s) de la(s) tierra(s) rara(s).
2. El orden local alrededor del silicio se modifica ligeramente debido a la presencia conjunta de iones Sc (III) e Y (III), que presentan una diferencia de tamaño considerable. El ángulo Si-O-Si de las unidades de $[Si_2O_7]^{6-}$ se cierra al pasar desde los miembros puros a la composición $ScYSi_2O_7$. Esto provoca una leve pérdida de simetría, desde el grupo espacial $C2/m$ presentado por los miembros puros del sistema, al $C2$, mostrado por las composiciones intermedias.

IV.C.V ESTUDIO DEL SISTEMA $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ A $1600^\circ C$ PARA COMPOSICIONES $1,86 \leq x \leq 2,00$

IV.C.V.I ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se observa en la tabla 1, mostrada al comienzo del presente capítulo (página 109), las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $x \geq 1,86$ presentan exclusivamente el polimorfo γ tras la calcinación a $1600^\circ C$ de los xerogeles correspondientes durante 24 horas. Se han elegido dichas muestras (un conjunto de cinco composiciones) para analizar el comportamiento de la estructura de dicho polimorfo con la composición. La figura 14 muestra los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con composición $1,86 \leq x \leq 2,00$ calcinadas a $1600^\circ C$ durante 24 horas. El diagrama de la muestra con $x = 2,0$, $Y_2Si_2O_7$ puro, es equivalente al mostrado por γ - $Y_2Si_2O_7$, ficha JCPDS 42-0167, como es de esperar. El resto de composiciones presenta diagramas de difracción muy similares al mostrado por γ - $Y_2Si_2O_7$, pero con cambios apreciables en la posición e intensidad de las señales, que son seguramente motivados por cambios en las dimensiones y en la composición de la celda unidad. Parece ser, por lo tanto, que el sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ presenta un cierto grado de solubilidad sólida de $Sc_2Si_2O_7$ en γ - $Y_2Si_2O_7$, como se observó para el sistema $Lu_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$.

Para confirmar dicha solubilidad sólida se calcularon los parámetros de la celda unidad para todas las composiciones estudiadas según el método de Le Bail, descrito en el capítulo de *Técnicas Experimentales*. La figura 15 muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de difracción de rayos X, el ajuste y la curva diferencia entre ambos para la muestra del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con composición $x = 1,90$. El resto de los ajustes es muy similar al mostrado en dicha figura. El diagrama de difracción se puede ajustar sobre la base de un grupo espacial de simetría monoclinica $P2_1/c$, que es el presentado por γ - $Y_2Si_2O_7$.¹⁵ Los parámetros iniciales para el ajuste se han tomado de los descritos para ese mismo polimorfo de $Y_2Si_2O_7$.

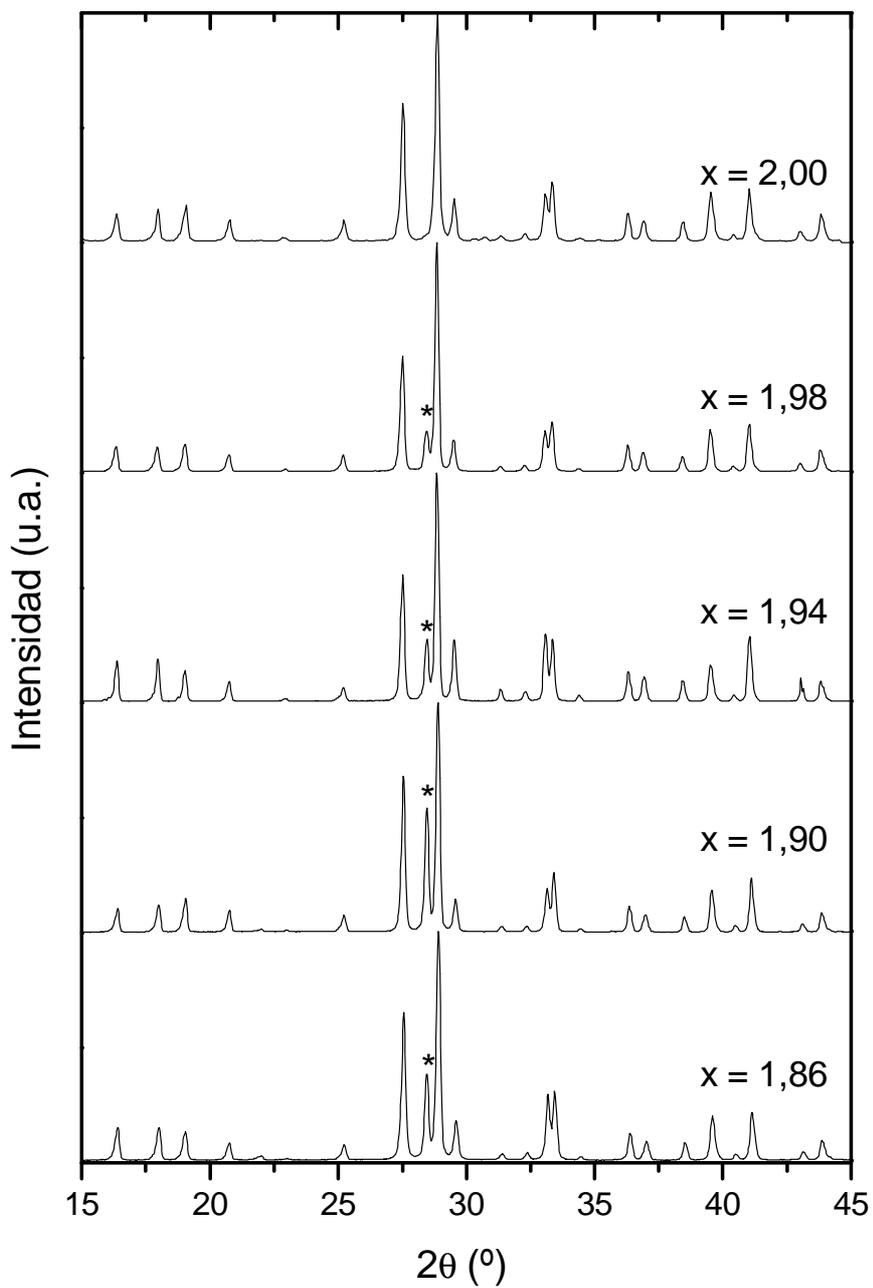


Figura 14: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calcinadas a $1600^\circ C$ durante 24 horas. Todos los diagramas muestran reflexiones correspondientes a γ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$. El asterisco indica una reflexión debida a silicio elemental, añadido como referencia interna.

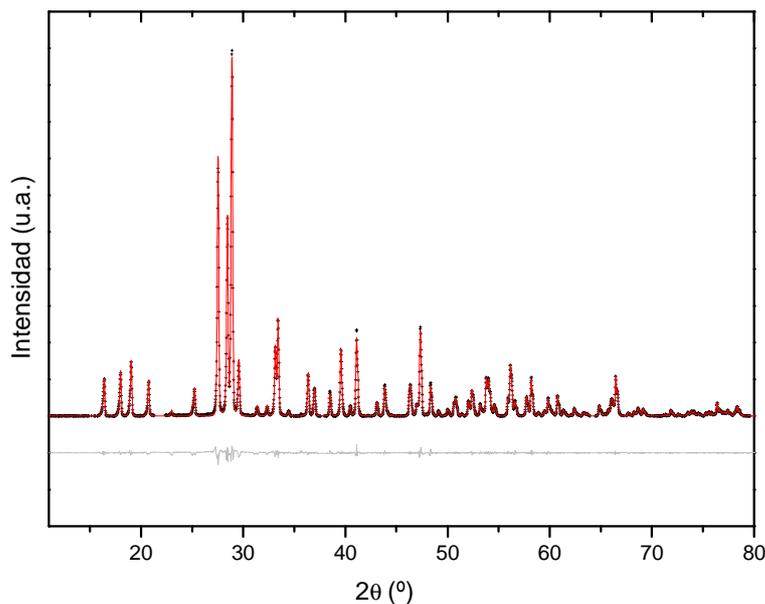


Figura 15: Diagrama de difracción de rayos X experimental (cruces) y (trazo sólido, rojo) de la muestra γ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $x = 1,90$ calentada a $1600^\circ C$. Se muestra también la curva diferencia entre ambos (gris).

En la figura 16 se ha representado la variación de los parámetros de la celda unidad de las composiciones $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con $1,86 \leq x \leq 2,00$ frente al contenido en itrio, manteniendo la misma escala para todos ellos con el fin de poder apreciar con mayor claridad los cambios relativos. Debe tenerse en cuenta que el rango de estabilidad del polimorfo γ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ es bastante estrecho en cuanto a composición (x), por lo que se observa poca variación en dichos parámetros de red. Tanto los parámetros b y c como el volumen de la celda unidad aumentan linealmente al aumentar el contenido en itrio, mientras que el parámetro a así como el ángulo β permanecen aproximadamente constantes. Este comportamiento lineal, atendiendo a la Ley de Vegard, confirma la existencia de solubilidad sólida dentro del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ a $1600^\circ C$ en el rango de composición $1,86 \leq x \leq 2,00$, con estructura tipo γ - $RE_2Si_2O_7$.

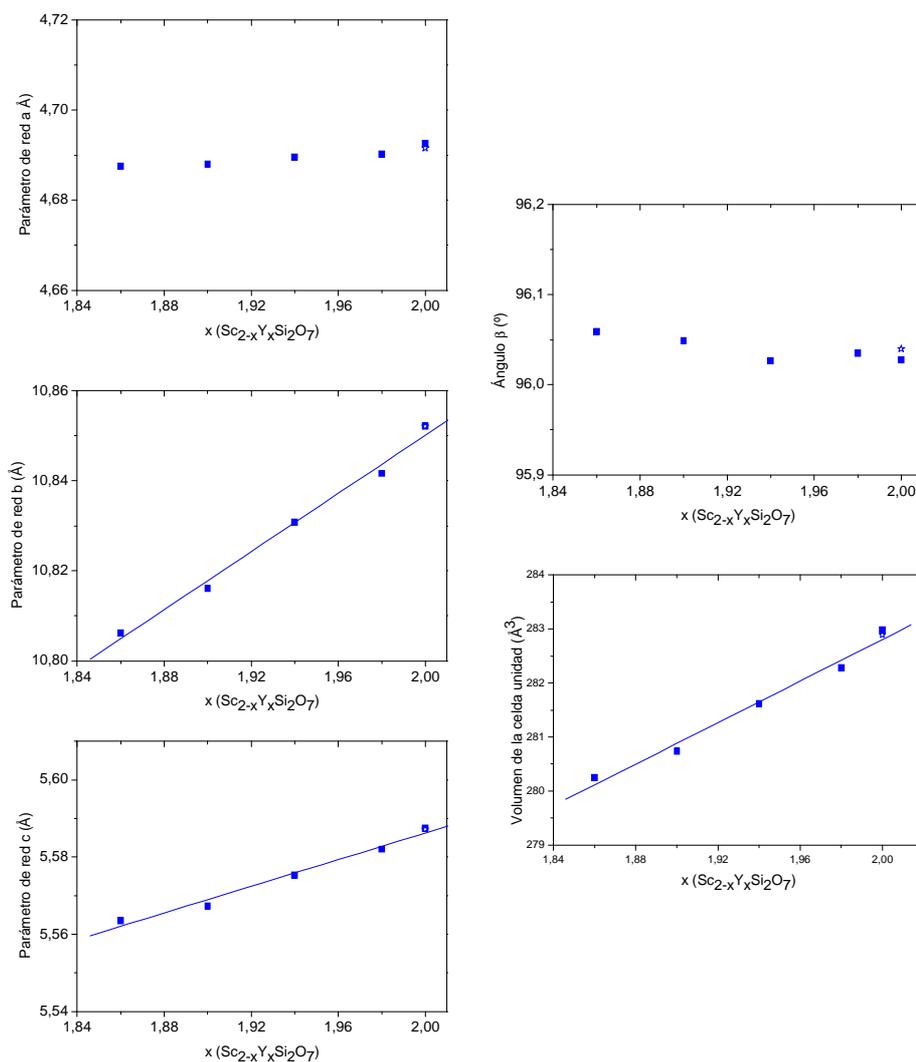


Figura 16: Parámetros de red a , b , c , β y volumen de la celda unidad de γ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ para las muestras de composición $1,86 \leq x \leq 2,00$ frente a la composición. El error es aproximadamente del tamaño de los puntos. Las estrellas simbolizan los datos existentes en la bibliografía para γ - $Y_2Si_2O_7$.¹⁵

IV.C.V.II ESTUDIO MEDIANTE MAS-NMR DE ^{29}Si

La figura 17 muestra los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ con composición $1,86 \leq x \leq 2,00$ calcinadas a $1600^\circ C$ durante 24 horas. En todos los casos se observa una única señal de resonancia, que se encuentra en la región de los entornos Q^1 de silicio, como corresponde a las unidades $[Si_2O_7]^{6-}$ en el polimorfo γ - $RE_2Si_2O_7$. La señal del espectro de la muestra con composición $x = 2,00$, es

decir, $Y_2Si_2O_7$ puro, presenta el máximo de intensidad a $-92,7$ ppm, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía para γ - $Y_2Si_2O_7$.⁸ Conforme disminuye el contenido en itrio, la posición de la señal se desplaza ligeramente a frecuencias más altas, observándose también un aumento en la anchura, como en el caso de las estructuras β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$.

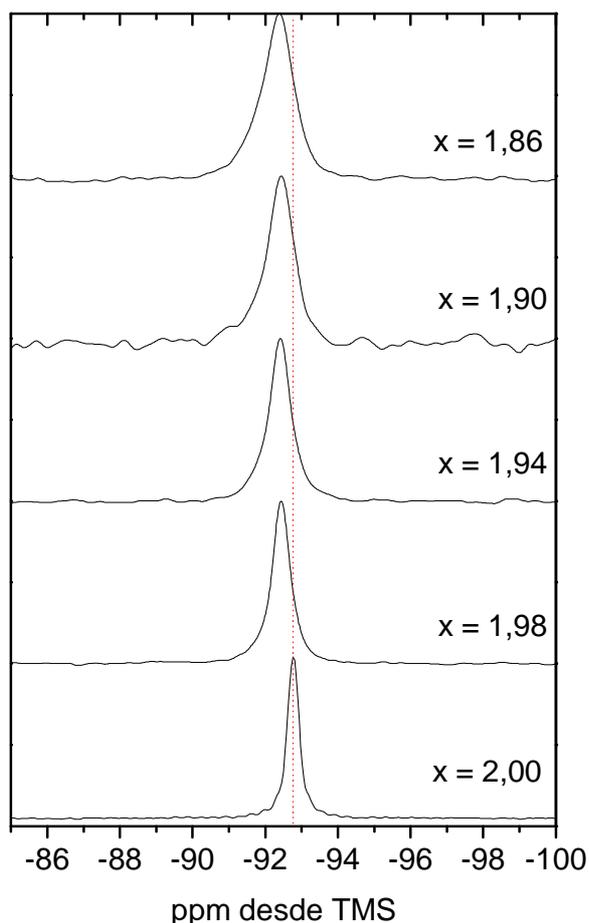


Figura 17: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las del sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ calcinadas a $1600^\circ C$ que presentan la estructura γ - $RE_2Si_2O_7$.

El desplazamiento de la señal a frecuencias más altas a medida que disminuye el contenido en itrio está en desacuerdo con la variación de electronegatividad de los grupos OSc y OY y debe estar causado, como en el caso de las estructuras β - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$, por variaciones en el ángulo Si-O-Si. Como se describió en el capítulo IV, página 43, la estructura γ - $Y_2Si_2O_7$ presenta un ángulo Si-O-Si de 172° , según los datos de difracción de neutrones sobre polvo publicados por Christensen et al.¹⁵ Se ha calculado dicho ángulo partiendo de los valores de desplazamiento químico de ^{29}Si obtenidos de los correspondientes espectros de MAS-NMR de la figura 17, siguiendo el

procedimiento detallado en el caso de las estructuras β . La figura 18 muestra los valores obtenidos para el ángulo frente al contenido en itrio, observándose una disminución del ángulo Si-O-Si desde 172° , en el miembro puro de itrio, hasta 171° en la composición con menor contenido en itrio ($x = 1,86$). Se observa, pues, que la tendencia en los valores del ángulo de la unidad diédrica es la misma que la presentada por las estructuras β , es decir, el ángulo Si-O-Si disminuye a medida que disminuye el contenido en itrio. En este caso, sin embargo, no se obtiene un mínimo en el valor de dicho ángulo debido a que la solubilidad de $Sc_2Si_2O_7$ en γ - $Y_2Si_2O_7$ no es completa, como en el caso de las estructuras β .

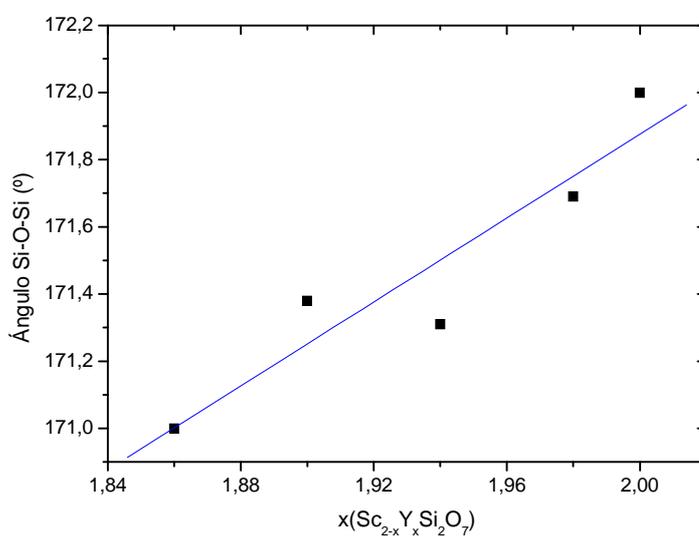


Figura 18: Ángulo Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$ de γ - $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$.

IV.C.VI DIAGRAMA TEMPERATURA-COMPOSICIÓN

La figura 19 muestra el diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, elaborado a partir de los resultados del presente capítulo.

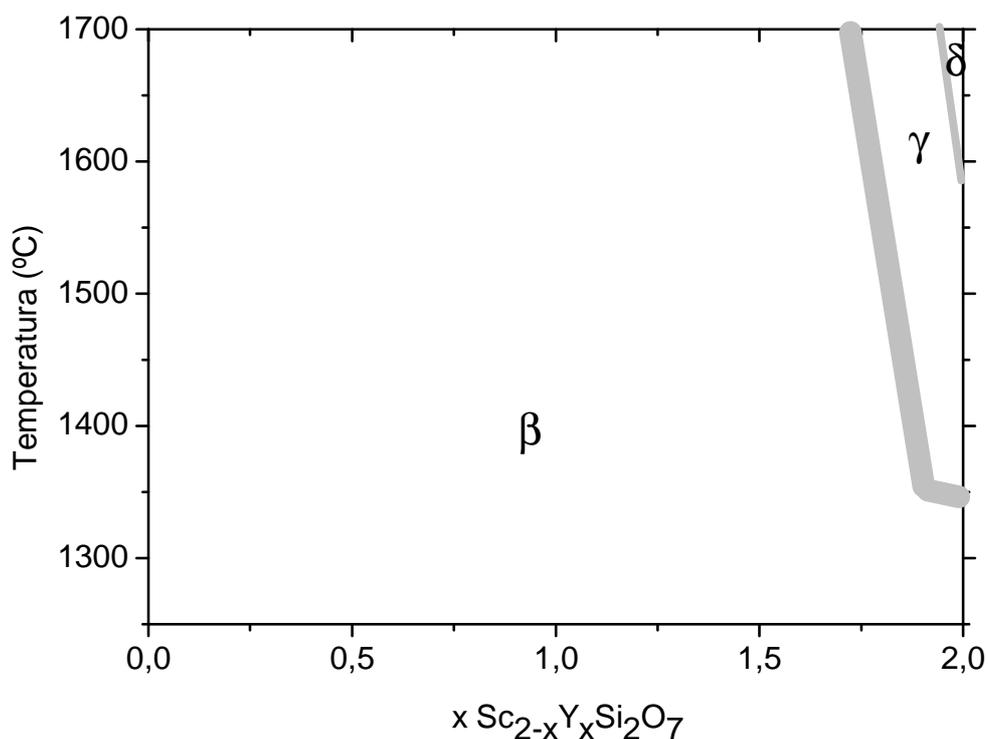


Figura 19: Diagrama temperatura-composición del sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenido según los datos presentados en este capítulo. $\beta = \beta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, $\gamma = \gamma\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, $\delta = \delta\text{-Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

El diagrama es muy similar al presentado para el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (ver página 98), de manera que existen zonas de miscibilidad de $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en los tres polimorfos. Sin embargo, el tamaño de las regiones de estabilidad de cada estructura varía con respecto al diagrama del sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Así, en el caso del sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, el polimorfo β presenta una región de estabilidad más amplia, que se extiende a 1650°C desde $x = 0$ hasta $1,70 < x < 1,86$, comparado con lo observado en el sistema $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, en el que el polimorfo β es estable hasta composiciones menos ricas en itrio, $1,25 < x < 1,50$, a la misma temperatura. Consecuentemente, las regiones de estabilidad de los polimorfos γ y δ en el sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ son más estrechas que en el sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Estos hechos

deben estar motivados por la diferencia en los radios iónicos de los iones Sc (III) e Y (III) comparados con Lu (III).

IV.C.VII REFERENCIAS

- ¹ A.Le Bail, H. Duroy y J.L Fourquet, Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin*, **1988**, 23, 447-452
- ² Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev Y.F y A.P. Titov, Refinement of the crystal structure of thortveitite $Sc_2Si_2O_7$, *Kristallografiya*, **1972**, 17, 857.
- ³ G.J. Redhammer y G. Roth G, Beta- $Y_2Si_2O_7$, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K, *Acta Crystallographica., Sect C: Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, I103-I106.
- ⁴ Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev Y.F y A.P. Titov, Refinement of the crystal structure of thortveitite $Sc_2Si_2O_7$, *Kristallografiya*, **1972**, 17, 857.
- ⁵ G.J. Redhammer y G. Roth G, Beta- $Y_2Si_2O_7$, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K, *Acta Crystallographica., Sect C: Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, I103-I106.
- ⁶ G. Engelhardt y D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons, New York, **1987**.
- ⁷ M. Magi, E. Lippmaa y A. Samoson, Solid-state high-resolution Si-29 chemical-shifts in silicates, *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 1518-1522.
- ⁸ J. Parmentier, P.R. Bodart, L. Audoin, G. Massouras, D.P. Thompson, R.K. Harris, P. Goursat y J.L. Bessons, Phase transformations in gel-derived and mixed-powder-derived yttrium disilicate, $Y_2Si_2O_7$, by X-ray diffraction and Si-29 MAS NMR, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 149, 16-20.
- ⁹ N. Janes y E. Oldfield, Prediction of silicon-29 nuclear magnetic resonance chemical shifts using a group electronegativity approach: applications to silicate and aluminosilicate structures, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 107, 6769-6781.
- ¹⁰ Y. I. Smolin, Y.F. Shepelev e I.K. Butikova, Crystal Structure of Ytterbium Pyrosilicate, $Yb_2Si_2O_7$, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1971**, 12, 272-276.
- ¹¹ F. Soetebier y W. Urland, Crystal structure of lutetium disilicate, $Lu_2Si_2O_7$, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **2002**, 217, 22-22.
- ¹² A.C. Larson y R.B. Von Dreele, *GSAS: General Structural Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM. The Regents of the University of California, **1994**.
- ¹³ A.N. Christensen, Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the $[Si_2O_7]^{6-}$ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1994**, 209, 7-13.

¹⁴ TOPAS, versión 2.1, Bruker AXS, Service Pack 2, **2000**.

¹⁵ A.N. Christensen, R.G. Hazell y A.W. Hewat, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites, *Acta Chemica Scandinavica*, **1997**, *51*, 37-43.

IV.D SISTEMA $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Objetivos

Si bien el sistema $Sc_2Si_2O_7-Lu_2Si_2O_7$, en adelante $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$, puede parecer menos complicado que los dos anteriores, ya que tanto $Sc_2Si_2O_7$ como $Lu_2Si_2O_7$ presentan un único polimorfo estable, $\beta-RE_2Si_2O_7$, se presenta su estudio en último lugar en esta Memoria debido a determinados detalles estructurales que se aprecian con mayor nitidez una vez conocidos los sistemas anteriores.

La variación del ángulo Si-O-Si de la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ en las estructuras $\beta-Lu_{2-x}Y_xSi_2O_7$ y $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$ parece estar relacionada con la diferencia de radios iónicos de las tierras raras implicadas, Lu (III), Sc (III) e Y (III). En el caso del sistema presentado en el presente capítulo, la diferencia de tamaños entre las dos tierras raras es intermedia entre la de los dos sistemas previamente presentados, por lo que es de esperar que el cambio en el ángulo Si-O-Si de la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ sea también intermedio entre los dos observados en los sistemas $\beta-Lu_2Si_2O_7 - \beta-Y_2Si_2O_7$ y $\beta-Sc_2Si_2O_7 - \beta-Y_2Si_2O_7$. El objetivo de este capítulo es, por lo tanto, comprobar dicha hipótesis.

En este caso sólo se ha estudiado una isoterma, a 1550°C, dado que tanto $Sc_2Si_2O_7$ como $Lu_2Si_2O_7$ son compuestos isoestructurales, presentando ambos el polimorfo $\beta-RE_2Si_2O_7$ en todo el rango de temperaturas.

IV.D.I SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ se sintetizaron en el *HASHI Institute for Silicate Science* de Tokyo, Japón, siguiendo un método cerámico, por reacción en estado sólido. Se prepararon muestras con composición $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 1,5$ y $2,0$, moliendo cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes, Sc_2O_3 , Lu_2O_3 y SiO_2 en un mortero de ágata, usando etanol como medio líquido. Posteriormente se calcinaron a $1550^\circ C$ en crisoles de platino. Estos tratamientos de molienda y de calentamiento se repitieron hasta conseguir diagramas de difracción de rayos X correspondientes al polimorfo β - $RE_2Si_2O_7$.

IV.D.II ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X de las diferentes muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$. El diagrama de la muestra con composición $x = 0,0$, $Sc_2Si_2O_7$, es equivalente al mostrado en la carta JCPDS 72-0779, correspondiente a β - $Sc_2Si_2O_7$.¹ El diagrama correspondiente a la muestra con composición $x = 2,0$, $Lu_2Si_2O_7$, es equivalente al que aparece en la carta JCPDS 35-0326, β - $Lu_2Si_2O_7$.² Los diagramas de difracción de las muestras de composición intermedia son similares a los de los miembros puros, mostrando diferencias en la posición e intensidad de las señales, debido al distinto contenido y tamaño de la celda unidad. Así, se observa cómo las señales se desplazan a ángulos 2θ más bajos al añadir lutecio, mayor que el escandio y que, al introducirse en la celda unidad de la estructura β - $RE_2Si_2O_7$, provoca un aumento del tamaño de la misma. Por otra parte, al presentar el escandio y el lutecio distintos factores atómicos de dispersión de rayos X, las señales cambian gradualmente de intensidad. Obsérvese por ejemplo el cambio en la relación de intensidades de las dos señales que aparecen hacia 17° y $19^\circ 2\theta$ y las situadas hacia $34^\circ 2\theta$, así como la aparición de una señal de difracción al añadir lutecio, marcada con una flecha y situada hacia $27^\circ 2\theta$. Al igual que en los sistemas estudiados anteriormente, aparece un único patrón de difracción correspondiente a la estructura β - $RE_2Si_2O_7$, sin observarse señales dobles que puedan indicar inmiscibilidad. Estos resultados apuntan hacia la existencia

de una solución sólida completa entre los dos miembros puros de este sistema, con estructura $\beta-Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$.

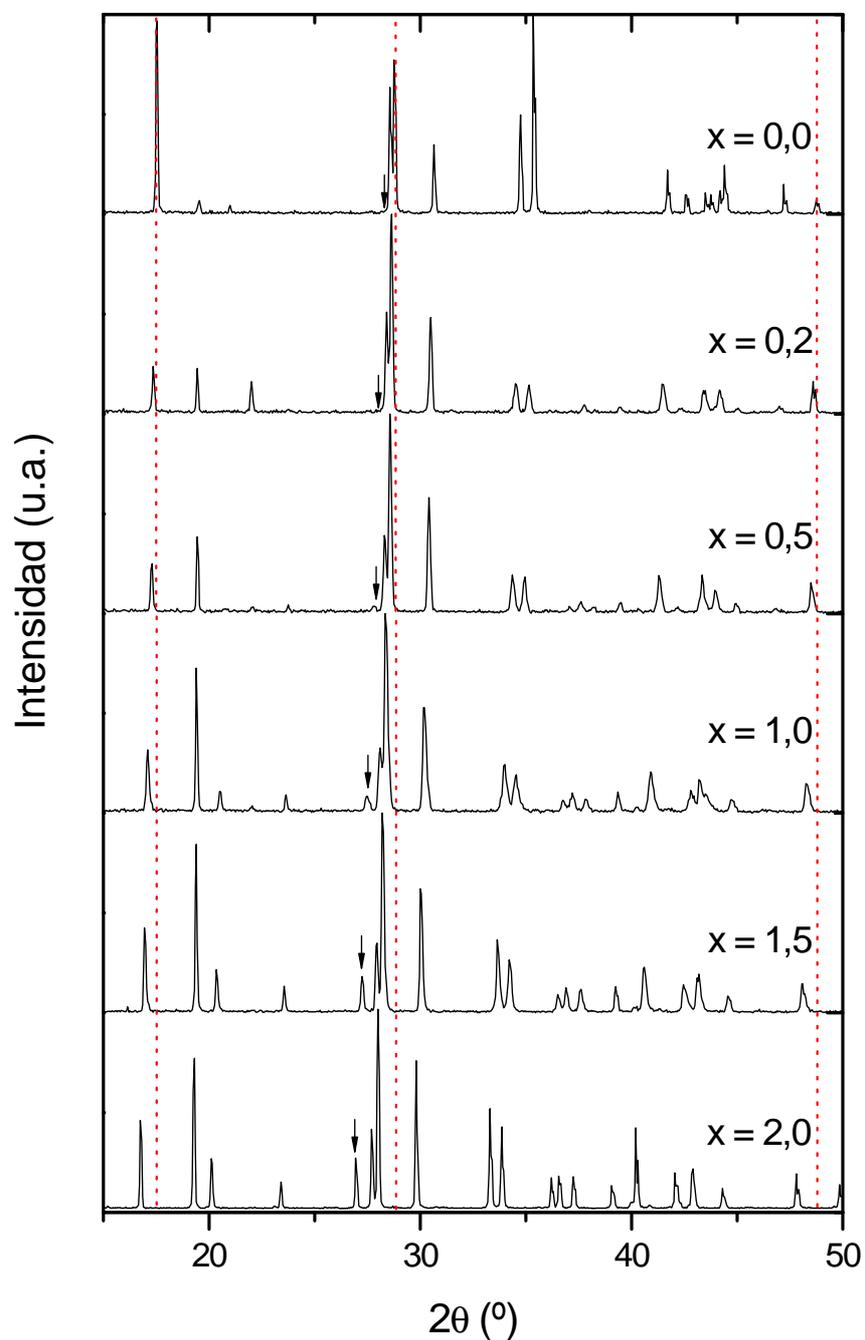


Figura 1: Porciones representativas de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ calcinadas a $1550^{\circ}C$. Se han añadido líneas verticales discontinuas para facilitar la observación del desplazamiento de las señales con la composición. La flecha indica la resolución y aumento en intensidad de la señal situada hacia $27^{\circ} 2\theta$ al aumentar el contenido en lutecio.

Siguiendo una sistemática similar a la empleada en los capítulos anteriores, se procedió a continuación al estudio de la variación de los parámetros de la celda unidad de β - $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ con la composición, partiendo de diagramas de rayos X específicamente registrados para tal fin y según el método de Le Bail. En todos los casos se eligió el grupo espacial de simetría $C2/m$, por ser el presentado por los dos miembros finales del sistema. El empleo del grupo espacial $C2$, que fue el adecuado para describir las composiciones intermedias en el sistema $Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$, arroja las mismas dimensiones de la celda unidad así como parámetros de bondad en el ajuste muy similares a los obtenidos en el caso de emplear el grupo espacial $C2/m$. La difracción de rayos X no permite, como se comentó en el capítulo anterior, discernir entre ambos grupos espaciales y se debe recurrir al estudio del entorno local del silicio para obtener resultados concluyentes, como se verá más adelante. Para obtener los parámetros de la celda unidad para cada composición se partió de los parámetros correspondientes a β - $Sc_2Si_2O_7$ ¹ para las muestras con composición $x \leq 1$, mientras que fueron los de β - $Lu_2Si_2O_7$ ³ los usados inicialmente para las muestras con composición $x > 1$. Todos los diagramas de difracción se pudieron ajustar sobre la base de una celda unidad de simetría monoclinica con grupo espacial $C2/m$, no observándose señales extras que pudieran indicar segregación de los miembros puros del sistema.

En la figura 2 se representa la variación de los parámetros de red de β - $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ con la composición. Tanto el parámetro a como el b aumentan linealmente con la composición. El parámetro c aumenta sólo ligeramente al pasar de β - $Sc_2Si_2O_7$ a β - $Lu_2Si_2O_7$, mientras que el ángulo β disminuye también ligeramente al aumentar el contenido en lutecio. En estos dos últimos casos se puede observar un pequeño cambio en la tendencia de variación alrededor de la composición intermedia, $x = 1$. Finalmente, el volumen de la celda unidad aumenta linealmente al incrementarse la cantidad de lutecio, átomo de mayor tamaño que el escandio. Estos datos, siguiendo la Ley de Vegard, permiten confirmar la formación de una solución sólida completa, desde el punto de vista del orden a largo alcance, para el sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$, con estructura tipo β - $RE_2Si_2O_7$ a 1550°C.

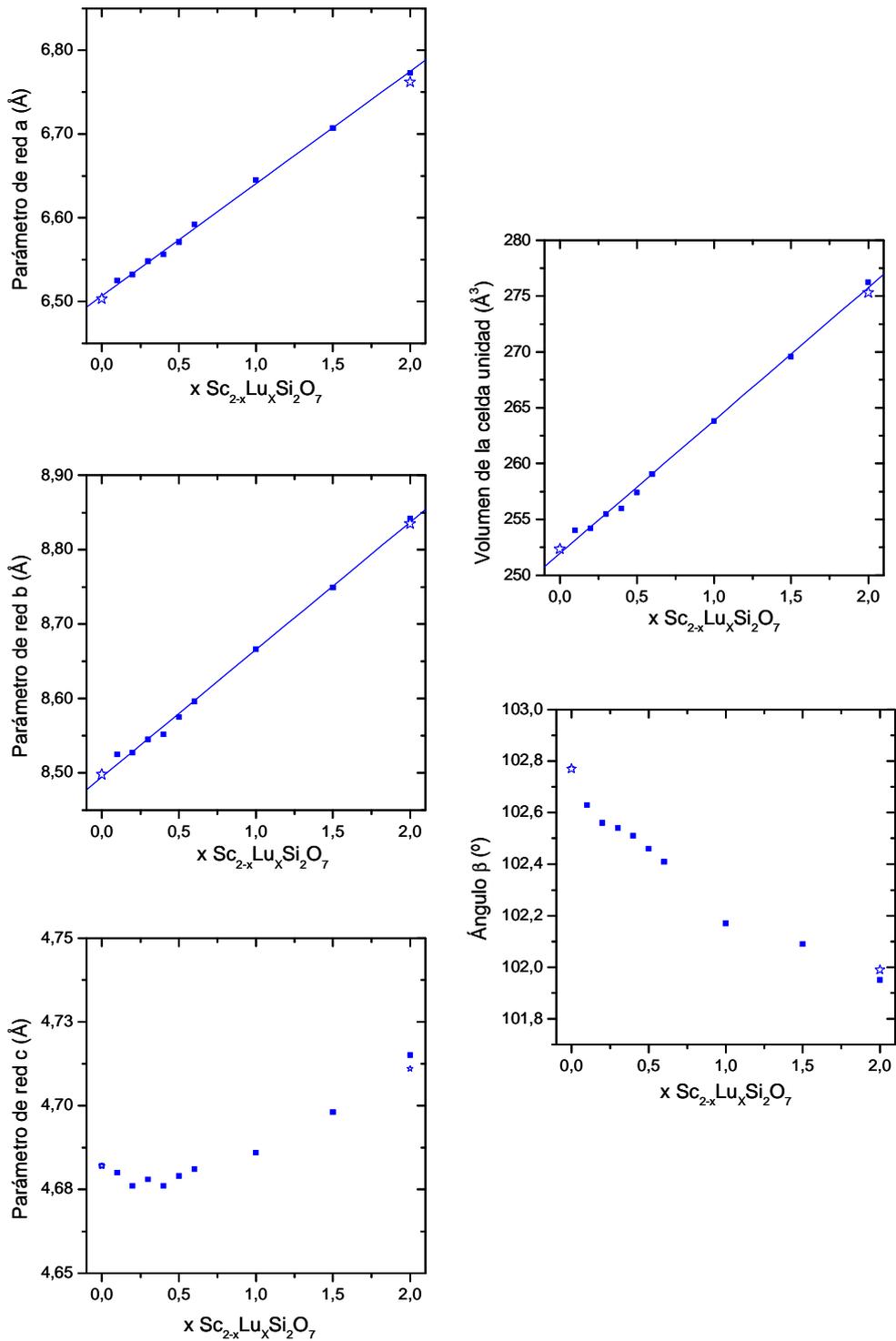


Figura 2: Variación de los parámetros de red a , b , c , β y volumen del sistema $Sc_2Si_2O_7-Lu_2Si_2O_7$ en función de la composición. Los puntos representan los valores experimentales de este estudio, mientras que las estrellas representan los valores descritos en la bibliografía para los miembros finales del sistema.

IV.D.III ESTUDIO MEDIANTE MAS-NMR DE ^{29}Si

En la figura 3 se representan los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$. En todos ellos se observa una única señal, correspondiente al único sitio cristalográfico de silicio presente en la estructura $\beta-RE_2Si_2O_7$, y que aparece en la región de los entornos de silicio Q^1 , propios de las unidades de $[Si_2O_7]^{6-}$.

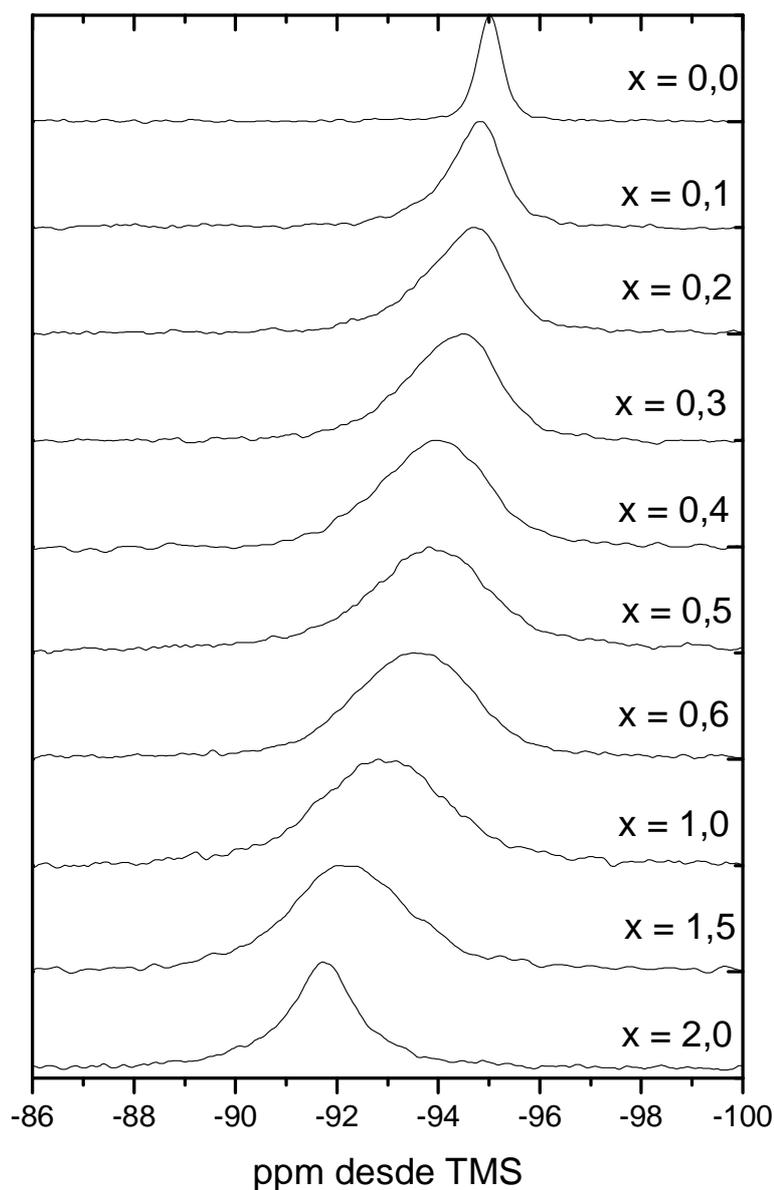


Figura 3: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ con estructura $\beta-RE_2Si_2O_7$.

Los valores de desplazamiento químico de ^{29}Si obtenidos para los miembros finales del sistema están de acuerdo con los descritos en la bibliografía, tanto para $\beta-Sc_2Si_2O_7$ ⁴ como para $\beta-Lu_2Si_2O_7$ ⁵. Los valores de desplazamiento químico respecto a la composición se han representado en la figura 4. Se observa un desplazamiento a frecuencias mayores (ppm menos negativas) al aumentar el contenido en lutecio, con un comportamiento que se aleja de la linealidad. No parece por lo tanto que existan cambios estructurales significativos en la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ en este sistema si se compara con el comportamiento observado en el caso del sistema $\beta-Sc_{2-x}Y_xSi_2O_7$. En este aspecto, el sistema $\beta-Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ presenta un comportamiento más parecido al $\beta-Lu_{2-x}Y_xSi_2O_7$.

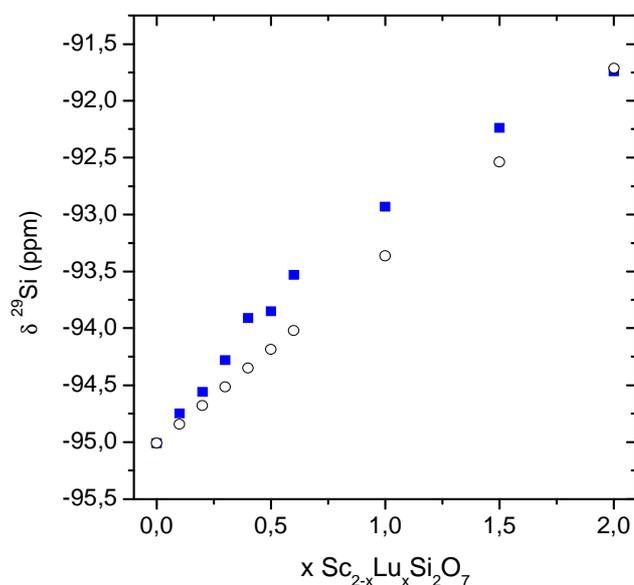


Figura 4: Cuadrados, azul: valores de desplazamiento químico de ^{29}Si frente a la composición de las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$; círculos: desplazamiento químico calculado para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ según la expresión de Janes y Oldfield considerando un ángulo Si-O-Si de 180° para todas las composiciones.

En la misma figura 4 se ha añadido, en círculos, los valores teóricos de desplazamiento químico para las diferentes composiciones del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ obtenidos mediante la ecuación propuesta por Janes y Oldfield,⁶ a partir de los valores de electronegatividad de los grupos OSc y OLu, presentados en los capítulos anteriores, y considerando un ángulo Si-O-Si de 180° en la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$. La diferencia

observada entre los valores teóricos y experimentales indica la existencia de un ángulo Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$ distinto de 180° en las composiciones intermedias del sistema. Se ha calculado dicho ángulo partiendo de los valores experimentales de desplazamiento químico, obteniéndose el resultado que se muestra en la figura 5. El ángulo Si-O-Si se cierra a medida que los miembros finales se dopan con el catión contrario, alcanzando un mínimo en la composición intermedia del sistema ($x = 1$). El comportamiento del ángulo de la unidad diédrica recuerda al observado en el sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$, si bien en este caso la disminución total observada es inferior al valor presentado en aquel.

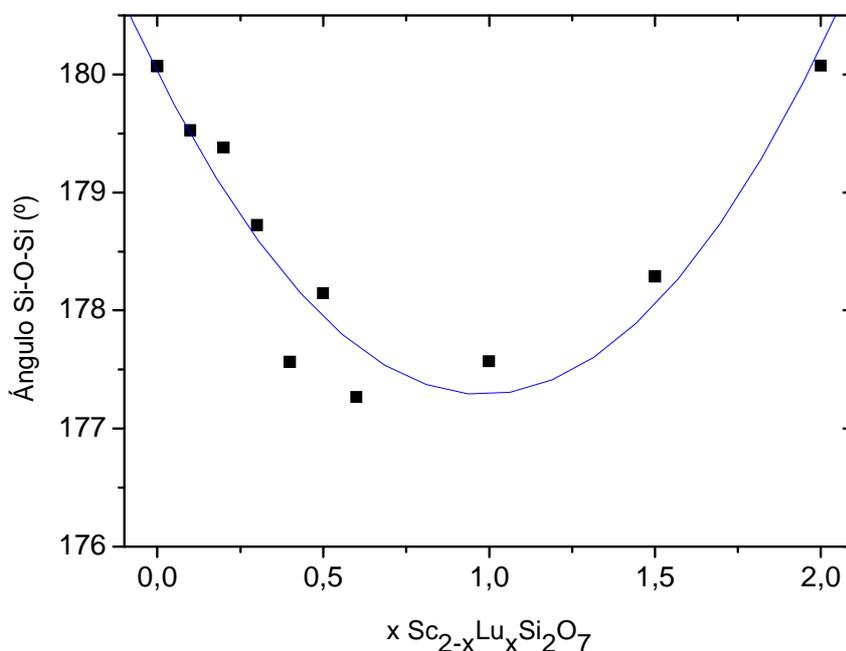


Figura 5: Ángulo Si-O-Si del grupo $[Si_2O_7]^{6-}$ para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ calculados según la ecuación de Janes y Oldfield⁶ a partir de los datos experimentales de ^{29}Si MAS-NMR

De un modo similar al seguido en el sistema $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ (capítulo IV.C), se procedió al refinamiento de las estructuras $\beta-Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ mediante el Método de Rietveld y asumiendo un grupo espacial de simetría $C2$, compatible con un ángulo Si-O-Si distinto de 180° , en lugar de $C2/m$. Se realizó en primer lugar un ajuste según el Método de Le Bail, que permitió calcular los parámetros de red y los perfiles de difracción, partiendo de los parámetros de red de $\beta-Sc_2Si_2O_7$ ¹ y $Lu_2Si_2O_7$.³ Seguidamente, según el Método de Rietveld, partiendo de dichos parámetros y usando

las posiciones atómicas descritas por Smolin⁷ para $\beta-Yb_2Si_2O_7$, bajo el grupo espacial $C2$, se refinaron los coeficientes del *background*, la escala del histograma, los parámetros de red, las posiciones atómicas, los factores de ocupación del escandio y del lutecio y los factores de temperatura isotrópicos de todos los átomos. La figura 6 muestra los valores obtenidos para el ángulo Si-O-Si de la unidad de $[Si_2O_7]^{6-}$ según la composición del sistema $\beta-Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$. La tendencia que se observa es similar a la obtenida a partir de los datos de resonancia magnética nuclear, si bien el mínimo parece desplazarse a composiciones ligeramente superiores a $ScLuSi_2O_7$.

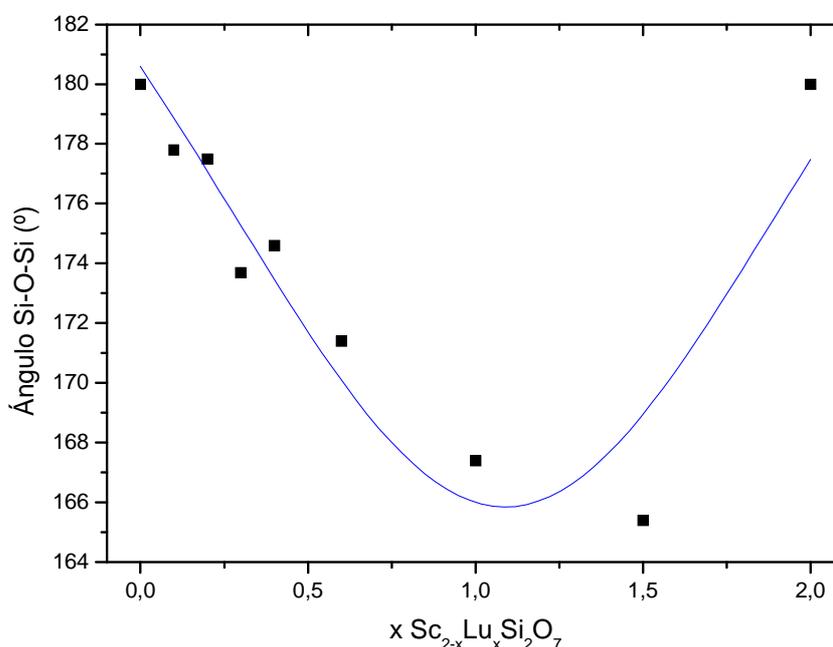


Figura 6: Ángulos Si-O-Si del grupo $[Si_2O_7]^{6-}$ para las muestras del sistema $Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$ calculados tras el refinamiento estructural según el método de Rietveld a partir de los datos de difracción de rayos X.

La figura 7 muestra la variación de la anchura de la señal de NMR de ^{29}Si frente a la composición de la muestra. El comportamiento observado es similar al presentado en los sistemas anteriores, con un máximo de anchura hacia la composición intermedia $ScLuSi_2O_7$ ($x = 1$), lo que indica que la distribución de escandio y lutecio en la red es aleatoria.

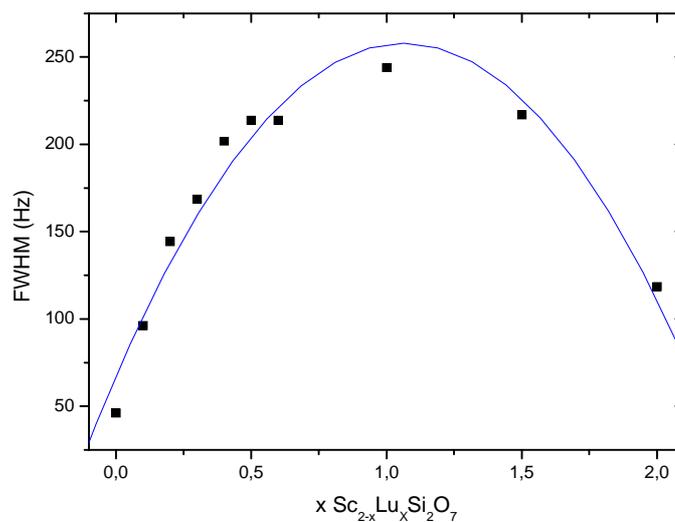


Figura 7: Anchura a media altura (FWHM) de la señal de ^{29}Si MAS-NMR según la composición de las muestras del sistema $\beta-Sc_{2-x}Lu_xSi_2O_7$.

IV.D.IV CONCLUSIONES

1. El sistema $Sc_2Si_2O_7 - Lu_2Si_2O_7$ presenta solubilidad sólida completa con estructura $\beta-RE_2Si_2O_7$, en la que el escandio y el lutecio comparten el sitio cristalográfico de la tierra rara.
2. Las composiciones intermedias del sistema muestran un ligero cambio en el ángulo Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$, de hasta un 2%.

IV.D.V REFERENCIAS

- ¹ Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev Y.F y A.P. Titov, Refinement of the crystal structure of thortveitite $Sc_2Si_2O_7$, *Kristallografiya*, **1972**, 17, 857.
- ² F. Bretheau-Raynal, M. Lance y P. Charpin, Crystal data for $Lu_2Si_2O_7$, *Journal of Applied Crystallography*, **1981**, 14, 349-350.
- ³ F. Soetebier y W. Umland, Crystal structure of lutetium disilicate, $Lu_2Si_2O_7$, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **2002**, 217, 22-22
- ⁴ M. Magi, E. Lippmaa y A. Samoson, Solid-state high-resolution Si-29 chemical-shifts in silicates, *Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 1518-1522.
- ⁵ A.I. Becerro, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **1997**.
- ⁶ N. Janes y E. Oldfield, Prediction of silicon-29 nuclear magnetic resonance chemical shifts using a group electronegativity approach: applications to silicate and aluminosilicate structures, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, 107, 6769-6781.
- ⁷ Y. I. Smolin, Y.F. Shepelev e I.K. Butikova, Crystal Structure of Ytterbium Pyrosilicate, $Yb_2Si_2O_7$, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1971**, 12, 272-276.

V. DISCUSIÓN FINAL

La presente Memoria ha mostrado los resultados del análisis de tres sistemas de disilicatos de tierras raras que difieren en la relación de radios entre los cationes trivalentes de tierras raras de sus miembros finales, permaneciendo constante la valencia de los mismos y siendo muy similares los valores de electronegatividad de los elementos sustituyentes, según se mostró en el capítulo *Hipótesis y Metodología*.

Los cambios estructurales que sufre el polimorfo β -RE₂Si₂O₇ con la composición y la temperatura en los sistemas Lu₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇, Sc₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇ y Sc₂Si₂O₇ - Lu₂Si₂O₇ se han analizado con mayor detalle que los observados en los polimorfos γ y δ . Ello es debido a la amplitud del campo de estabilidad del polimorfo β en los tres sistemas estudiados, como se observa en los diagramas temperatura – composición en páginas 98 y 131 para los sistemas Lu₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇ y Sc₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇, respectivamente; los miembros del sistema Sc₂Si₂O₇ - Lu₂Si₂O₇ cristalizan todos en el polimorfo β , cualquiera que sea la composición y la temperatura de calcinación. Por este motivo, se procede, a continuación, a establecer, de manera global, las relaciones entre los tres sistemas en lo que se refiere a las composiciones que cristalizan con dicha estructura β . Finalmente, se hará un estudio comparativo de los tres sistemas con los resultados publicados por Felsche¹ en cuanto al polimorfismo de disilicatos de tierra rara puros.

La figura 1 (cuadros rojos) muestra la relación entre el volumen de la celda unidad y el radio iónico del catión trivalente RE (III) en coordinación octaédrica para los diferentes disilicatos de tierras raras que cristalizan en la estructura β -RE₂Si₂O₇. Concretamente se muestran los datos para β -Y₂Si₂O₇,² β -Er₂Si₂O₇,³ β -Tm₂Si₂O₇,¹ β -Yb₂Si₂O₇,⁴ β -Lu₂Si₂O₇⁵ y β -Sc₂Si₂O₇,⁶ tomados de la bibliografía señalada. Se observa una correlación lineal para todos los compuestos, es decir, el volumen de la celda unidad aumenta linealmente a medida que aumenta el radio iónico del catión RE (III). Se ha añadido a esta gráfica el volumen de la celda unidad de cada una de las composiciones intermedias (con un 50% de cada uno de los dos miembros finales) de los sistemas Lu₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇, Sc₂Si₂O₇ - Y₂Si₂O₇ y Sc₂Si₂O₇ - Lu₂Si₂O₇, analizados en la presente Memoria, tomando como radio iónico el radio promedio de los radios de las tierras raras en cada solución sólida. Los radios iónicos promedio se han calculado de la siguiente manera:

$$r_{RE}^{medio} = \sum \left(\frac{C_{REi}}{\sum_1^n C_{RE}} \right) \cdot r_{RE}$$

donde r_{RE} y C_{RE} se refieren, respectivamente, al radio iónico y a la concentración molar de la tierra rara correspondiente. Se observa que, en los tres casos, se conserva la linealidad entre ambos parámetros. Este hecho indica que el volumen de la celda unidad de los polimorfos β - $RE_2Si_2O_7$ de las tres soluciones sólidas se comporta de la misma manera que el volumen de los polimorfos de un silicato con un catión de tierra rara cuyo radio fuera igual a la media de los radios de las tierras raras en la solución sólida.

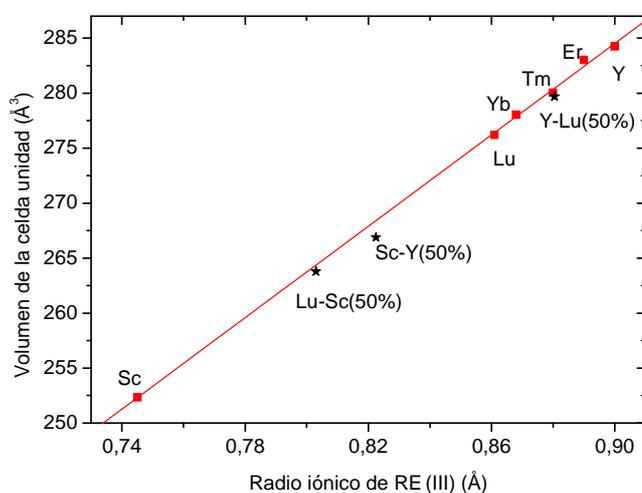


Figura 1: Cuadrados: Volumen de la celda unidad frente al radio iónico del catión RE (III) en coordinación octaédrica en los compuestos β - $Y_2Si_2O_7$, β - $Er_2Si_2O_7$, β - $Tm_2Si_2O_7$, β - $Yb_2Si_2O_7$, β - $Lu_2Si_2O_7$ y β - $Sc_2Si_2O_7$. Línea: Recta de regresión de los puntos anteriores. Estrellas: Volumen de la celda unidad frente al radio iónico medio en las composiciones intermedias de los sistemas $Lu_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$, $Sc_2Si_2O_7 - Y_2Si_2O_7$ y $Y_2Si_2O_7 - Lu_2Si_2O_7$. Se recuerda que los radios iónicos empleados a lo largo de la presente Memoria son aquellos publicados por Shannon.⁷

En relación con el radio iónico de las tierras raras puede interpretarse, asimismo, la variación del ángulo Si-O-Si de la unidad diédrica $[Si_2O_7]^{6-}$ de la estructura β - $RE_2Si_2O_7$ en los tres sistemas binarios estudiados. Dicho ángulo presenta un valor de 180° en los miembros finales de los tres sistemas, según estudios de difracción publicados en la bibliografía. El mismo valor se ha observado aquí en los miembros intermedios del sistema β - $Lu_2Si_2O_7 - \beta$ - $Y_2Si_2O_7$. Sin embargo, los miembros intermedios del sistema β - $Sc_2Si_2O_7 - \beta$ - $Y_2Si_2O_7$ así como los del β - $Sc_2Si_2O_7 - \beta$ - $Lu_2Si_2O_7$ presentan ángulos Si-O-Si en la unidad diédrica cuyo valor disminuye a

medida que aumenta el dopado en el catión contrario, alcanzando un mínimo en el miembro de composición intermedia en ambos sistemas. La figura 2 muestra el valor del ángulo Si-O-Si en los tres sistemas, obtenido a partir de los espectros de MAS-NMR de ^{29}Si , frente a la composición molar.

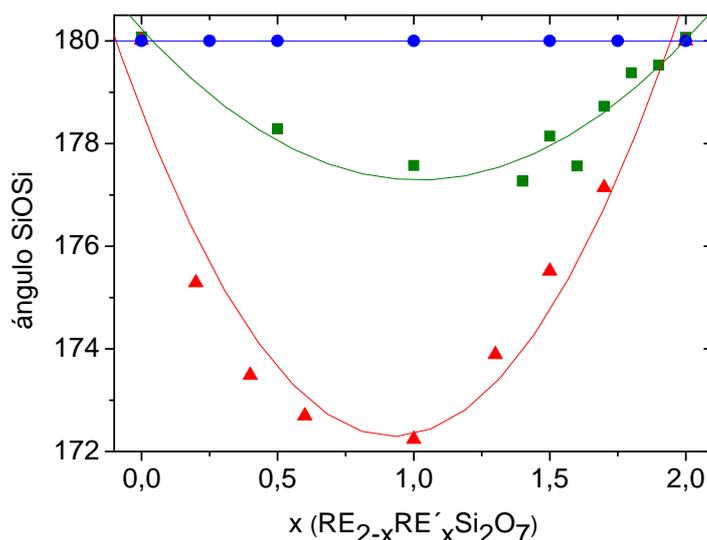


Figura 2: Ángulo Si-O-Si de la unidad $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ en la estructura $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ para los sistemas $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (círculos azules), $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (cuadros verdes) y $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (triángulos rojos).

Se observa que la variación del ángulo se encuentra también directamente relacionada con la diferencia de radio iónico de los miembros finales de cada sistema, de manera que, mientras mayor es dicha diferencia, mayor es la variación del ángulo Si-O-Si. Así, en el sistema $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, donde la diferencia de radio iónico entre los cationes trivalentes de los miembros finales es pequeña (0,039 Å), el ángulo permanece constante a lo largo del sistema. Sin embargo, cuando la diferencia entre dichos radios iónicos aumenta, el valor del ángulo desciende para una misma composición molar, alcanzando un valor mínimo en la composición del 50% en el sistema $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, sistema que presenta la mayor variación de radios iónicos entre los cationes trivalentes de sus miembros finales (0,155 Å). El comportamiento del sistema $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es intermedio entre los dos anteriores, como lo es también la diferencia de radios iónicos entre sus miembros finales (0,116 Å). La disminución del ángulo Si-O-Si se produce, como ya se ha comentado en capítulos anteriores, con el fin de acomodar en la estructura cristalina a los cationes de tierras raras de diferente radio. La figura 3 muestra una visión de la estructura β -

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con una orientación que permite apreciar este aspecto. Si tanto el átomo señalado como 1 como el señalado como 2 poseen el mismo radio iónico (caso de los miembros finales), es de esperar que el ángulo Si-O-Si sea de 180° , puesto que de esta manera se consigue el máximo empaquetamiento de átomos en la estructura. Sin embargo, en el caso del miembro intermedio de cualquiera de los sistemas (con un 50% del catión trivalente mayor y un 50 % del menor), y suponiendo una distribución al azar de dichos cationes trivalentes, la situación más probable será aquella en la que la posición 1 esté ocupada por uno de los cationes y la 2 por el otro. Así, el doble tetraedro tenderá a cerrarse hacia el catión más pequeño, disminuyendo de esta forma el ángulo Si-O-Si correspondiente y dando lugar a un valor medio del ángulo, en el conjunto de la estructura, inferior a 180° . Por esta razón, el valor mínimo del ángulo Si-O-Si se observa siempre en la composición intermedia de los sistemas estudiados. En el resto de composiciones, la mayor proporción de cationes de un mismo tipo, hace que el número de ángulos Si-O-Si con un valor de 180° predomine sobre los de valor inferior, resultando un valor medio final más próximo a 180° .

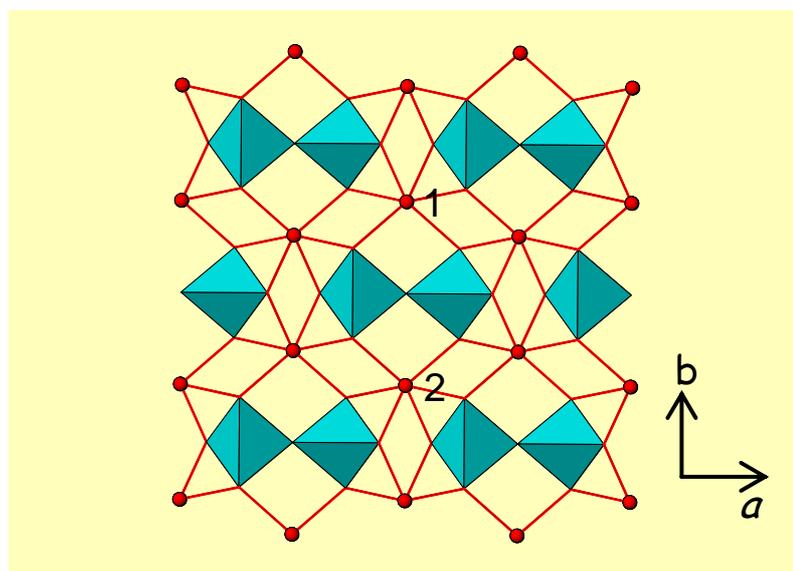


Figura 3: Esquema de la estructura del polimorfo $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ vista a lo largo del eje c .

Por último, en lo que se refiere al conjunto de polimorfos observados en los tres sistemas, se comparan a continuación los resultados obtenidos en la presente Memoria con aquellos publicados en el trabajo pionero de Felsche¹ sobre silicatos de tierras raras. Dicho trabajo contiene un diagrama que muestra el polimorfismo de los disilicatos de tierras raras puros ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) en función de la temperatura y del radio de la tierra rara,

para todos los elementos lantánidos, desde el lantano hasta el lutecio. Este diagrama se representó en el capítulo I, *Antecedentes y Objetivos*. Las temperaturas de transición corresponden a las observadas durante los calentamientos de las mezclas de los óxidos correspondientes. Las líneas de la figura 4 reproducen las fronteras de fases de dicho diagrama. Se han añadido al mismo los polimorfos observados en esta Memoria para los sistemas $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (en azul) y $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (en rojo). No se han incluido los datos referentes al sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, porque corresponden a radios iónicos medios que quedan muy alejados de la zona en la que se encuentran las transiciones de fase del diagrama, que es la que se muestra. Los miembros de este último sistema cristalizan todos según el polimorfo β y ocuparían la zona de radios medios comprendida entre 0,745 Å y 0,861 Å, no incluida en la gráfica.

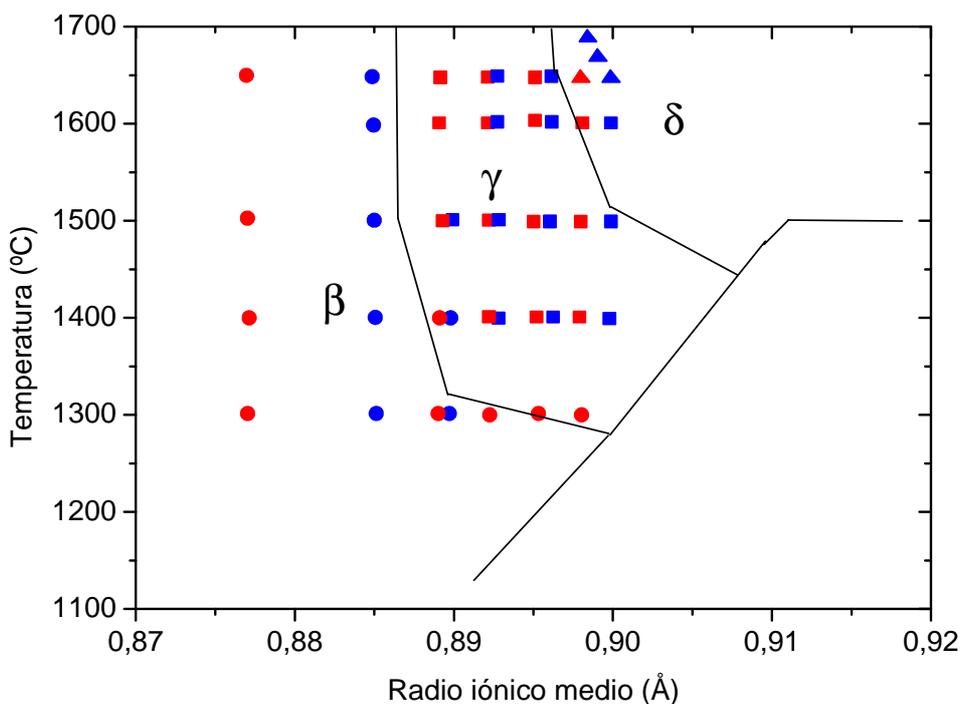


Figura 4: Fases de disilicato estables comparadas con las predicciones de estabilidad de Felsche.¹

Líneas: Polimorfismo de los compuestos $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ según el radio iónico del catión trivalente RE (III) (datos publicados por Felsche¹). Círculos: Polimorfo β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cuadrados: Polimorfo γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Triángulos: Polimorfo δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Símbolos rojos: Sistema $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Símbolos azules: Sistema $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Se observa que las regiones de estabilidad de la mayor parte de los polimorfos analizados en la presente Memoria están de acuerdo con el diagrama de Felsche,¹ a

excepción de algunos muy próximos a las fronteras de fases. Estas diferencias pueden deberse, bien al tiempo de calcinación de las muestras, que podría no haber sido suficiente en los estudios aquí presentados, si bien se han empleado tiempos de calcinación similares a los más largos indicados por Felsche,¹ o bien a los precursores, que en el caso de Felsche¹ son óxidos mientras que en la presente Memoria se ha partido de un gel de TEOS y de las sales de las tierras raras correspondientes.

En suma, la consideración de cada miembro de las soluciones sólidas de los disilicatos binarios como un silicato con un catión RE (III) de radio igual a la media de los radios de la tierra rara en la solución sólida puede extenderse al conjunto de los polimorfos (β , γ y δ) observados en los sistemas analizados en la presente Memoria.

Al depender el polimorfismo de una muestra de solución sólida de disilicatos de tierras raras exclusivamente del radio medio del catión RE (III), una correcta elección de las diferentes tierras raras en la proporción adecuada evitaría las transiciones de fase características de los disilicatos de tierras raras. De esta forma no se producirían cambios de volumen asociados a dichas transiciones, que empeorarían las propiedades mecánicas de las cerámicas como Si_3N_4 o SiC sinterizadas con los distintos óxidos de tierras raras.

REFERENCIAS

-
- ¹ J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, *Structure and Bonding*, **1973**, *13*, 99-197.
- ² G.J. Redhammer y G. Roth G, Beta-Y₂Si₂O₇, a new thortveitite-type compound, determined at 100 and 280 K, *Acta Crystallographica, Sect C: Crystal Structure Communications*, **2003**, *59*, I103-I106.
- ³ A.N. Christensen, Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the [Si₂O₇]⁶⁻ ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1994**, *209*, 7-13.
- ⁴ F. Soetebier y W. Umland, Crystal structure of lutetium disilicate, Lu₂Si₂O₇, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, **2002**, *217*, 22-22.
- ⁵ Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev e I.K. Butikova, Crystal Structure of Ytterbium Pyrosilicate, Yb₂Si₂O₇, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1971**, *12*, 272-276.
- ⁶ Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev y A.P. Titov, Refinement of the crystal structure of thortveitite Sc₂Si₂O₇, *Kristallografiya*, **1972**, *17*, 857.
- ⁷ R.D. Shannon, Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A*, **1976**, *32*, 751-767.

VI. CONCLUSIONES FINALES

1. La celda unidad de γ - $Y_2Si_2O_7$ presenta un único sitio cristalográfico de itrio y no dos, como consta en la única descripción cristalográfica de este polimorfo encontrada en la bibliografía. La celda unidad de δ - $Y_2Si_2O_7$ presenta, asimismo, un único sitio cristalográfico de itrio, siendo este hecho compatible con la descripción de la estructura en el grupo espacial $Pnam$ y no en el grupo $Pna2_1$.
2. Tanto $Lu_2Si_2O_7$ como $Sc_2Si_2O_7$ son solubles en los polimorfos β , γ y δ de $Y_2Si_2O_7$, variando el grado de solubilidad con la temperatura y la naturaleza del catión (Sc o Lu). Por otra parte, $Lu_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$ son completamente solubles entre sí, al menos a 1550°C.
3. El polimorfo que domina los diagramas temperatura-composición de los sistemas $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ es β - $RE_2Si_2O_7$, mientras que los campos de estabilidad de γ - $RE_2Si_2O_7$ y δ - $RE_2Si_2O_7$ aparecen sólo a altas temperaturas y altos contenidos en itrio. Tanto el Lu (III) como el Sc (III) son capaces de sustituir al Y (III) en estas dos últimas estructuras, que no son presentadas por sus disilicatos puros.
4. La región de estabilidad de los polimorfos γ y δ en los sistemas $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ es mayor en el caso del primer sistema, lo que se asocia a la mayor similitud en tamaño de los iones Lu (III) e Y (III) frente a Sc (III) e Y (III).
5. El ángulo Si-O-Si de la unidad diédrica $[Si_2O_7]^{6-}$ en la estructura β - $RE_2Si_2O_7$, que presenta un valor de 180° en los miembros puros β - $Sc_2Si_2O_7$, β - $Y_2Si_2O_7$ y β - $Lu_2Si_2O_7$, muestra un valor inferior a 180° en las composiciones intermedias de los sistemas $Sc_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ y $Sc_2Si_2O_7$ - $Lu_2Si_2O_7$. Dicho ángulo se cierra con el fin de acomodar en la estructura cristalina a los cationes trivalentes de diferente tamaño. El cambio es mayor en el caso del primer sistema, lo que se asocia con la mayor diferencia de tamaño entre Sc (III) e Y (III) frente a Sc (III) y Lu (III). En el caso del sistema $Lu_2Si_2O_7$ - $Y_2Si_2O_7$ no se observa un cambio significativo en el ángulo Si-O-Si de la unidad $[Si_2O_7]^{6-}$, lo que se justifica por la

mayor similitud en el tamaño de los iones Lu (III) e Y (III). Un comportamiento similar se observa en las estructuras γ del sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, donde el valor del ángulo Si-O-Si disminuye al introducir Sc en $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

6. El radio iónico del catión RE (III) es el parámetro fundamental que explica la Química de los disilicatos de tierras raras, tanto desde el punto de vista estructural como de estabilidad térmica de los distintos polimorfos presentados por estos compuestos, no sólo en el caso de los polimorfos puros sino también en soluciones sólidas de dos disilicatos de tierra rara.
7. El polimorfismo que presenta una solución sólida de disilicatos de tierras raras se puede conocer de antemano atendiendo al radio medio del catión RE (III). De esta forma se pueden evitar transiciones de fase en las mezclas de disilicatos de tierras raras que, debido al cambio de volumen, afectarían negativamente a las propiedades mecánicas de las cerámicas como Si_3N_4 o SiC sinterizadas con los distintos óxidos de tierras raras.