



U
UNIVERSITAT DE BARCELONA
B

Caracterización de las Transiciones de Fase de las
Cerámicas Ferroeléctricas del tipo $\text{Li}_2(\text{MM}')(\text{SO}_4)_2$
en donde $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$

Jorge Octavio Mata Ramírez

Barcelona, Noviembre de 2002



Caracterizació de les Transicions de Fases de les Ceràmiques
Ferroelèctriques de Fòrmula $\text{Li}(\text{MM}')(\text{A},\text{A}'\text{O}_4)_{1-x}$, on
 $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{A} = \text{S}$

Jorge Octavio Mata Ramírez

Memoria para Optar al Grado de Doctor en Física

Barcelona, Diciembre de 2002

Tesis Doctoral

Caracterización de las Transiciones de Fase de las
Cerámicas Ferroeléctricas del tipo $\text{Li}_2(\text{MM}')(\text{SO}_4)_2$
en donde $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$

Jorge Octavio Mata Ramírez

2002

Índice General

Agradecimientos	iii
Introducción	v
1 Estudio Bibliográfico de los Compuestos Estudiados	1
1.1 Sulfato de Litio y Potasio; LiKSO_4	1
1.1.1 Fases del LiKSO_4	1
1.1.2 La Fase I	2
1.1.3 La Fase II	3
1.1.4 La Fase III	6
1.1.5 La Fase IV	7
1.1.6 La Fase V	9
1.1.7 La Fase VI	10
1.1.8 Las Fases a Temperaturas Inferiores	11
1.1.9 Estudios Aplicando Presión.	12
1.2 El Sulfato de Litio y Amonio; LiNH_4SO_4 .	13
1.2.1 La Fase I	16
1.2.2 La Fase II	17
1.2.3 La Fase II'	18
1.2.4 La Fase III	19
1.2.5 La Fase IV	20
1.2.6 La Fase V	21
1.2.7 Influencia de la Presión	21
1.3 El Sulfato de Litio y Sodio; LiNaSO_4	22
1.3.1 Conductividad Iónica.	27
1.4 Sulfato de Litio y Sulfato de Sodio.	28
1.4.1 El Sulfato de Litio	28
1.4.2 El Sulfato de Sodio	29
1.4.3 Aleaciones del Sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$.	29
2 Estudio de los Cristales Mixtos del Tipo LiMSO_4 con $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ y Na^+	31
2.1 Introducción	31
2.2 Caracterización del LiKSO_4	31
2.3 La Caracterización del LiNH_4SO_4 .	33

2.4	La Caracterización del LiNaSO_4 . Estudio del Sistema Li_2SO_4 - Na_2SO_4	35
2.5	Estudio del Sistema LiKSO_4 - LiNH_4SO_4	38
2.6	Estudio del Sistema LiNaSO_4 - LiNH_4SO_4	40
2.7	Estudio del Sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4	40
3	Estudio del Sistema LiNaSO_4- LiKSO_4	41
3.1	Introducción	41
3.2	Experimental	44
3.2.1	Síntesis y Cristalización de las Diferentes Sales Dobles (Aleaciones).	44
3.2.2	Elaboración del Diagrama de Fases	46
3.3	Resultados	48
4	Cristaloquímica Estructural de los Compuestos LiMSO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ y NH_4^+)	51
4.1	Estructuras de los Compuestos Puros	51
4.1.1	La Miscibilidad de las Fases y la Obtención de Fases Intermedias.	56
4.2	Quiralidad, Dominios y Polimorfismo de los Compuestos LiMSO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ y NH_4^+).	57
4.3	La Réplica de Tomaszewski	66
4.4	La Ferroelectricidad	67
4.5	La Conductividad Iónica	70
	Conclusiones	75
	Apéndices	77
A	Parámetros de Celda de Compuestos de la Familia $\text{Li}_2(\text{MM}')_x(\text{A},\text{A}'\text{O}_4)_{1-x}$	79
B	Trabajos Publicados de esta Tesis	93
C	Trabajos Relacionados con esta Tesis	149
	Bibliografía	153

Agradecimientos

Quisiera mostrar mi agradecimiento a las siguientes personas e instituciones que me han acompañado y ayudado a lo largo de estos años.

A la Generalitat de Catalunya y al CONACYT por haberme concedido una beca predoctoral de formación de investigador.

Al Dr. Xavier Solans i Huguet por aceptar dirigirme esta tesis, ayudarme y apoyarme siempre, transmitirme sus conocimientos y haberme enseñado a formarme como investigador. Mil gracias.

A Todo el Departamento de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals por el trato recibido durante esta estancia.

A todo el personal de los SCT de la Universidad de Barcelona, especialmente a la Dra. Mercé Font por su ayuda en la caracterización de las estructuras por monocristal.

Al Sr. Xavier Alcobé y al Sr. Josep Bassas por las facilidades, paciencia y ayuda en las mediciones hechas en polvo cristalino. Al Señor Tomas Muriel por la ayuda prestada en la preparación de muestras.

A todos mis compañeros de doctorado, en especial a Màrius Ramírez por su gran ayuda y por las buenas y positivas discusiones mantenidas durante este periodo.

A todos los miembros del tribunal, por aceptar evaluar esta Tesis.

A Cristina Piña, por su inmensa amistad, sus sabios consejos y su gran capacidad para enseñar y escuchar.

A todos mis amigos, Ester, Christina, Alfred, Maria José, Tulio, Guillermo, Jorge C., Jorge A, Maria Jesús, Eva, Maite, Esther, Alí, Pepón. A todas las personas que me han acompañado: mis compañeros del laboratorio, a mis “compatriotas”, los compañeros de los Jueves y Sábados, los amigos del “Camino” y tantos otros que no por no mencionarlos son menos importantes para mí.

A Elena, gracias, ya que el mundo realmente es tan bello sabiendo que tú estás ahí...

MUCHAS GRACIAS A TODOS.

Introducción

Esta Tesis Doctoral debe enmarcarse dentro del programa de investigación que está efectuando el Grupo Consolidado de Cristalografía de la Universidad de Barcelona y en particular a los proyectos de la CICYT: MAT97-0371 y MAT2001-3352.

El trabajo consiste en estudiar, preparar y caracterizar los compuestos pertenecientes a la familia $M'M''BX_4$, concretamente los de fórmula $LiMSO_4$, en donde $M = Na^+$, K^+ y NH_4^+ , para posteriormente estudiar los cristales mixtos formados a partir de la mezcla de estos compuestos puros. El interés de estos materiales reside en que su estructura esta formada por una red tridimensional de tetraedros SO_4^{2-} y LiO_4^{2-} en la que estos comparten los vértices, ocupando M^+ un lugar intersticial de esta red. Esta red tiene una gran flexibilidad la cual facilita la existencia de transiciones de fase. Estos materiales generalmente, a temperatura ambiente, presentan una fase ferroeléctrica, con la existencia de una transición ferroeléctrica \longleftrightarrow paraeléctrica a una temperatura superior. Finalmente a elevada temperatura, cuando la dilatación térmica incrementa las distancias $Li - O$, se facilita la movilidad de este ión, lo que provoca que estos compuestos presenten conductividad iónica.

Las razones que motivaron el estudio de estos materiales son básicamente dos; en primer lugar se observaron claras contradicciones en la bibliografía consultada sobre la caracterización de las fases puras, por ello fue preciso revisar exhaustivamente la caracterización de cada una de estas fases, mientras que la segunda fue estudiar la miscibilidad de estas fases a fin de determinar los mecanismos cristaloquímicos y termodinámicos que conducen a las transiciones de fases, así como, obtener y caracterizar los compuestos intermedios con fórmula $Li_2MM'(SO_4)_2$.

La caracterización de las fases puras a diferentes temperaturas se ha efectuado mediante difracción de rayos-X, trabajando tanto con muestras monocristalinas como con muestras en polvo y variando la temperatura de medida de los difractogramas a diferentes velocidades de calentamiento. Se han utilizado también análisis térmico y técnicas espectrográficas, en particular; de dispersión Raman, en donde también las medidas se han realizado variado la temperatura.

La caracterización de las fases puras ha dado lugar a las siguientes publicaciones (adjuntadas como Apéndice B):

Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on $LiKSO_4$: A New Phase Transition Xavier Solans, M. Teresa Calvet, M. Luisa Martínez-Sarrión, Lourdes Mestres, Aniss Bakkali, Eduardo Bocanegra, Jorge Mata and Marta Herraiz. *Journal of Solid State Chemistry* 148, 316-324 (1999).

Comment on “Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiK-SO₄: A New Phase Transition”. Xavier Solans, M. Teresa Calvet, M. Luisa Martínez-Sarrión, Lourdes Mestres, Aniss Bakkali, Eduardo Bocanegra, Jorge Mata and Marta Herraiz. *Journal of Solid State Chemistry* 156, 251-252 (2001).

X-ray Structural Characterization, Raman and Thermal Analysis of LiNH₄SO₄ above room temperature. Xavier Solans, Jorge Mata, M Teresa Calvet and Mercè Font-Bardia *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 1-13 (1999).

X-ray Structural Characterization, Raman and Thermal Analysis of LiNaSO₄. The Phase Diagram of the Li₂SO₄-Na₂SO₄ System. Jorge Mata, Xavier Solans, M Teresa Calvet, Judit Molera and Mercè Font-Bardia. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 5211-5220 (2002).

Mientras que la miscibilidad entre las diferentes fases ha sido estudiada a partir de su preparación a partir de solución acuosa o por fusión en los casos que no intervenía el LiNH₄SO₄, ya que este compuesto se descompone en vez de fundir. La caracterización se ha efectuado con los mismos métodos empleados en las fases puras. Esta parte del trabajo ha dado lugar a la publicación:

The mixed crystals Li[K_x(NH₄)_{1-x}]SO₄ and a New Ferroelectric Phase for Li₂KNH₄(SO₄)₂. Jorge Mata, Xavier Solans and Judit Molera. *Journal of Solid State Chemistry* . Submitted.

Mientras que los otros resultados que aún no han sido publicados, son los que se describen en esta memoria.

El desarrollo de esta memoria se efectúa en cuatro capítulos y tres apéndices. En el primer capítulo se muestra un amplio estudio bibliográfico sobre los productos trabajados, clasificando la información de las diferentes fases que estos presentan.

En el segundo capítulo se hace un breve resumen de nuestros resultados que han originado las publicaciones que se presentan en los apéndices B y C. Se muestran las diferencias morfológicas de las distintas fases de los compuestos estudiados así como las condiciones utilizadas en este estudio. Describimos la caracterización de los compuestos puros por las diferentes técnicas (Difracción de Rayos-X, Dispersión Raman y Análisis Térmico y Termogravimetría) de los diferentes sistemas LiKSO₄ - LiNH₄SO₄, LiNaSO₄ - LiNH₄SO₄, LiNaSO₄ - LiKSO₄.

En el tercer capítulo se describe el estudio del sistema LiNaSO₄ - LiKSO₄. Haciendo especial hincapié en el diagrama de fases, efectuamos una corrección del diagrama anteriormente publicado. Realizamos un análisis exhaustivo de las diferentes aleaciones formadas a partir de los compuestos puros, mediante Difracción de Rayos-X,

ATD y *TG* a diferentes temperaturas y diferentes velocidades, utilizando en este estudio materiales preparados por el método de fusión y mediante crecimiento en solución.

En el cuarto capítulo se efectúa una discusión general sobre el estudio y los resultados de los productos trabajados. Comenzamos con un intento de sintetizar y clasificar las estructuras de los compuestos puros $LiMSO_4$ ($M = Na^+$, K^+ y NH_4^+), a fin de poder justificar los resultados obtenidos sobre la miscibilidad de estas fases la formación de los compuestos intermedios y su polimorfismo. Sigue a continuación una discusión sobre la formación de fases enantioméricas entre ellas y sobre la formación de fases mezcla de dos tipos de dominios o macladas dinámicamente. La publicación de alguno de los resultados de esta Tesis fueron replicados por Tomaszewski (Apéndice C) por ello se sigue en este capítulo con una discusión sobre esta réplica. Finalmente se efectúan algunos comentarios sobre la polarización espontánea y la conductibilidad iónica de estos compuestos.

En el primer Apéndice se muestra una “tabla” en la cual se condensan los resultados estructurales encontrados en la bibliografía sobre estas familias de compuestos, haciendo un hincapié con los compuestos relacionados directamente con esta tesis.

En el segundo Apéndice se muestran las publicaciones que se han originado de este trabajo.

En el tercer Apéndice, se presentan los comentarios que se han originado de los resultados de esta Tesis.

A continuación efectuamos una breve descripción de la ferroelectricidad, del tipo de transición ferroeléctrica - paraeléctrica así como el orden que estas transiciones presentan.

Desde un riguroso punto de vista de la simetría cristalina, la ferroelectricidad es una condición restrictiva. Se limita a las siguientes condiciones: de las 32 clases cristalinas existentes, 21 son no-centrosimétricas, de estas 21, 20 son piezoeléctricas: una tensión induce un cambio en la polarización. Sin embargo, solo 10 de estas 21 son polares, por ello en ausencia de un campo eléctrico aplicado pueden presentar una polarización espontánea. Estas 10 clases polares son también piroeléctricas, (los cambios en la temperatura ocasionan cambios en la polarización debido a la expansión térmica). Los cristales que presentan una polarización espontánea se dicen que son ferroeléctricos. Esto significa que los cristales ferroeléctricos son también piroeléctricos y piezoeléctricos.

Los cristales ferroeléctricos exhiben una polarización espontánea aún en ausencia de un campo eléctrico externo y como consecuencia de ello presentan dominios de polarización opuesta para minimizar la energía de la carga electrostática total. Todos

los ferroeléctricos presentan un retardo como respuesta del cambio en la polarización al aplicar un campo eléctrico llamado este ciclo de histéresis. Este tipo de compuestos es en la actualidad bastante atractivo desde el punto de vista científico y tecnológico, tiene un gran número de aplicaciones: ópticas, electrónicas, térmicas, etc. Científicamente; es atractivo en el campo de la cristalografía, cristalochímica, cristalofísica y termodinámica.

La ferroelectricidad, llamada así por su similaridad con el ferromagnetismo fue descubierta en la sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$) por Joshep Valasek en 1920. La piezoelectricidad por su parte fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie durante sus estudios por caracterizar cuantitativamente el efecto piroeléctrico. El comportamiento ferroeléctrico sólo se observa en regiones delimitadas por cierto rango de temperatura, llamada Temperatura de Curie T_c , pues la agitación térmica rompe una determinada orientación de los dipolos moleculares o desplazamientos precisos de las subredes de cationes respecto a las subredes de aniones que originan la polarización espontánea. En condiciones de equilibrio la polarización espontánea existe aún en ausencia de un campo eléctrico aplicado, aunque por lo general no es observable. Esto se debe a que es compensada por portadores de carga libre que alcanzan las superficies del cristal por conducción a través del mismo, o bien por cargas dispersas atraídas de los alrededores.

Ginzburg (1946) desarrolla la primera teoría fenomenológica de la ferroelectricidad en los años 40's. Basándose en la teoría de transiciones de segundo orden elaborada anteriormente por Landau (1937) y su posterior tratamiento desarrollado por Devonshire (1954). Años más tarde, muchos de los aspectos del problema fenomenológico fueron desarrollados por diferentes autores entre los que destacan E.M. Lifshitz (1980), V.L. Ginzburg (1949), A.P. Levanyuk (1998), etc. Aquí, condensamos el tratamiento fenomenológico de la teoría de las transiciones de fase elaborado según la teoría de Landau-Ginzburg.

La diferencial de la energía de Gibbs para un cristal ferroeléctrico será igual a

$$dG = -S dT + r dt + E dP$$

En donde el primer sumando representa el calor, r es el tensor de las tensiones, luego el segundo sumando representa el trabajo mecánico y el tercero el trabajo eléctrico. Como la energía de Gibbs depende de la polarización espontánea P , se puede desarrollar polinomialmente en función de P . Consideramos en este desarrollo sólo los términos de potencia positiva, ya que el ciclo de histéresis que presenta un cristal ferroeléctrico es simétrico con respecto a los valores de P . De donde deducimos que la expresión de G será:

$$G = G_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6$$

Y la del campo eléctrico

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5$$

En donde se observa que un cambio de signo de P produce sólo un cambio de signo en E . Los coeficientes de expansión α , β y γ son, en general, dependientes de la temperatura y la presión. Las condiciones de equilibrio corresponden al mínimo de la densidad de la energía libre, donde

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} > 0$$

Si consideramos el caso $\gamma = 0$. La energía de Gibbs será mínima cuando $\alpha P + \beta P^3 = 0$, lo cual nos conduce a dos soluciones, una $P = 0$ y la segunda $P^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$. En el primer caso en el mínimo de energía de Gibbs corresponde a $P = 0$, que implica que $E = 0$ que corresponde al caso del cristal paraeléctrico, mientras que en el segundo caso existe una polarización no nula como estado de mínima energía, es decir, existe una polarización espontánea, por ello esto corresponde al caso de cristal ferroeléctrico.

En el caso que $\gamma \neq 0$ y se desea que la función de G posea tres mínimos, uno para $P = 0$ y los otros dos sean un mínimo con energía inferior al de $P = 0$. Se deduce que este mínimo estará entonces en $P^2 = \frac{-3/4\beta}{\gamma + kT}$

Si consideramos que α depende linealmente de la temperatura (ley de *Curie-Weiss*)

$$\alpha = \frac{(T - T_C)}{C}$$

Para el caso que el cristal es ferroeléctrico y $\gamma = 0$ se deduce

$$P_s = P(E = 0) = \pm \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} = \pm \sqrt{\frac{1}{\beta C}(T - T_0)} \quad T < T_c$$

La polarización se anula al llegar la temperatura de Curie de forma continua, lo cual es el caso de un cristal ferroeléctrico con transición de 2º orden. Mientras que en el caso que $\gamma \neq 0$ el término kT en la expresión de P^2 produce que exista un salto en el

valor de la polarización al llegar a la temperatura de Curie, lo cual corresponde a los cristales ferroeléctricos con transición ferroeléctrica - paraeléctrica de primer orden. En este caso tendremos:

$$P_s = P(E = 0) = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{2\gamma}(1 + \sqrt{1 - T})}, \quad (T < T_c)$$

y el salto en la magnitud de la polarización espontánea será entonces de

$$\Delta P_s = \sqrt{\frac{-3\beta}{4\gamma}}$$

Con ello concluimos que pueden existir dos tipos de transición ferroeléctrica \longleftrightarrow paraeléctrica, y estas pueden ser una transición de primer o segundo orden.

Capítulo 1

Estudio Bibliográfico de los Compuestos Estudiados

1.1 Sulfato de Litio y Potasio; LiKSO_4

1.1.1 Fases del LiKSO_4

El sulfato doble de litio y potasio LiKSO_4 pertenece a la familia de compuestos de fórmula general $M'M''BX_4$, donde $M'M'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$, etc. y $BX_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{ZnCl}_4, \text{ZnBr}_4, \text{BeF}_4, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$, etc.

El LiKSO_4 ; (LKS) es probablemente el compuesto más estudiado de esta familia debido a la riqueza y complejidad en su secuencia de transiciones de fases, un caso raro para un cristal inorgánico con una fórmula química simple: aproximadamente diez transiciones de fases se han detectado entre 4,2 K y 950 K.

Las transiciones en estos compuestos originan una serie de cambios estructurales que dan lugar a propiedades físicas interesantes: ferroelectricidad, ferroelasticidad, piroelectricidad, superconductividad iónica, etc. Otra característica que presentan es su fácil cristalización, obteniéndose con algunas excepciones cristales de buena calidad. Hasta hoy se han publicado más de 300 artículos sobre este compuesto utilizando una gran variedad de técnicas: térmicas, eléctricas, de difracción, espectroscópicas, RMN , ópticas, etc. Su estudio estructural se inició hace más de un siglo. La mayoría de las fases a las que se hace referencia en la literatura no tienen claramente asignado un grupo espacial ni una estructura, además de que muchas de ellas no son claras y generan bastante controversia a la hora de efectuar medidas y su descripción teórica.

La primera publicación de este compuesto consistió en un estudio óptico, realizada por Wyruboff (1890), quien lo describe como hexagonal, además reporta la existencia de una fase de transición a alta temperatura la cual da lugar a una estructura de

	20/30	60	80	135	165	172/190	201/242	708	943	T(K)
	IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I	Fase
					Ferroléctrico Ferrolástico	Ferroléctrico	Piroeléctrico Ferroléctrico	Piroeléctrico Ferrolástico		Propiedad
Cmc2 ₁ Cc			P2 ₁ Cc INC ⁺	Cmc2 ₁	P31c P6 ₃ mc Cmc2 ₁ Cc Cmmc	P6 ₃ P2 ₁ P31c	Pnma Pna2 ₁ Pmcn P6 ₃ mc INC*	P6 ₃ /mmc		Grupo Espacial asignado

Tabla 1.1: Secuencia de las transiciones de fase propuestas para el compuesto a diferentes temperaturas. [INC*: fase incommensurable; Li (1984), ⁺Mendes-Filho (1986), Ventura (1996), ⁺Pimienta (1997).]

multidominios. Los primeros estudios de polimorfismo los efectuó Traube (1892-1894). Posteriormente Nacken (1907) encuentra que la temperatura de esta transición es a 708 K, que posteriormente fue confirmada por Blittersdorf (1929) quien realizaba un estudio de la birrefringencia en estos cristales en función de la temperatura. Bradley (1925) por medio de un estudio por Difracción de Rayos-X determina la simetría y los parámetros de celda para la fase a temperatura ambiente; la identifica como hexagonal: grupo espacial $P6_3$ con $Z = 2$. (Ver Apéndice A) En esta estructura, Bradley determina todas las posiciones atómicas excepto las del átomo de litio.

La estructura cristalina está formada por un anillo de seis miembros; tres tetraedros SO_4^{2-} alternando con tres tetraedros de LiO_4 . Cada grupo sulfato está enlazado a otro por medio un ión litio. La gran flexibilidad en la orientación y deformación de estos tetraedros es la que ocasiona y origina las diferentes estructuras que conllevan a que el compuesto presente una gran variedad de fases a diferentes temperaturas.

A partir de la literatura publicada se muestran en la Tabla 1.1, las diferentes fases, las temperaturas de transición y grupos espaciales. La secuencia mostrada en ella es un promedio de los valores publicados que presentan mayor concordancia (algunas temperaturas de transición varían considerablemente dependiendo de los autores, medidas y la histéresis). A pesar de los extensivos estudios realizados, podemos concluir que sólo las fases I y III están claramente establecidas.

1.1.2 La Fase I

La zona estable de la fase I está comprendida entre la zona de fusión y 943 K. El compuesto presenta una estructura hexagonal con grupo espacial $P6_3/mmc$. La gran mayoría de los autores coinciden con esta simetría: [Chung y Hahn (1972), Li (1984), Pietraszko (1988), Kleemann (1988), Pinheiro (2000)]. Se caracteriza por un desorden en la orientación y la rotación de los aniones sulfato los cuales están asociados con una

alta movilidad catiónica y con un desorden en la posición de los cationes de litio [Pimenta et al. (1989)]. Presenta el mismo grupo espacial que las estructuras a alta temperatura: $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ y K_2SeO_4 . Todas estas estructuras se caracterizan por un desorden rotatorio de los aniones sulfato.

1.1.3 La Fase II

La zona de estabilidad de la fase ferroelástica II está comprendida entre 943 y 708 K, probablemente es la más controvertida, ya que se han propuesto para ella dos estructuras comensurables y una incommensurable modulada. No ha sido aún del todo explicada. Un punto en el que coinciden la mayoría de los autores es que el desorden de la fase I desaparece a 708 K, dando lugar a una estructura hexagonal: $P6_3$.

Esta fase fue detectada por primera vez por Rinjiro Ando (1962) quien efectuaba medidas dieléctricas y de conductividad iónica. Detecta un incremento abrupto cerca de los 720 K y lo reporta como una configuración en la orientación de los tetraedros sulfatos y un ordenamiento en la posición de los cationes de litio, además describe esta fase como piroeléctrica. Chung y Hahn (1972-1973) utilizando en su estudio de Difracción con monocristal (*SCXD*: Single Crystal X-Ray Diffraction) dos tipos de cristales: maclados y sin maclar, proponen para esta fase una estructura rómbica y detectan un desorden de los aniones sobre el eje trigonal.

Li (1984) efectúa un amplio estudio de Difracción de Rayos-X en polvo: *XPD*, Difracción de Neutrones en Monocristal y Análisis Térmico. Sus resultados han ocasionado una gran polémica en esta fase. Reporta que a 743 tiene lugar una transición de fase (Incommensurable-Commensurable), en la que la estructura se convierte en una supercelda de la fase III a temperatura ambiente; $P6_3$. La celda unitaria de la superred es cuatro veces más larga que la estructura de temperatura ambiente con parámetros: $a' = 2a$ y $c' = c$. A 712 K la superred desaparece con la disminución del calor latente. Propone una estructura incommensurable modulada entre 743-948 K descrita por tres vectores de onda colocados en el plano basal. Xie et al (1984) utilizando *XPD* y análisis térmico *DTA* y *DSC*, reportan también la existencia de una estructura modulada, la cual puede ser commensurable entre 708 y 743 K e incommensurable entre 743 y 943 K análoga a la estructura incommensurable modulada mostrada por los compuestos: K_2WO_4 y K_2MoO_4 . De acuerdo con esta descripción, este vector de onda modulado puede asumir valores incommensurables entre $743 > T > 943$ K. El parámetro de modulación cambia con la temperatura de 0,492 (913 K) a 0,500 (743 K) mostrando una superestructura hexagonal de la estructura a temperatura ambiente con $a_{II} = 2a_{III}$, y $c_{II} = c_{III}$. Las otras temperaturas estudiadas por estos autores en estas fases son a 968 K, 963 K, 813 K, 743 K, 713 K y 643 K.

Autores como Krajewski et al (1985), Sorge y Hempel (1986), Kleemann *et al.* (1987) reportan en esta fase la existencia de tres tipos de dominios rómbicos ferroelásticos los cuales están girados 120° en un eje paralelo a c . Pimenta y colaboradores (1987) en estudios de dispersión de Brillouin, demuestran que la simetría en esta fase no es hexagonal al encontrar una anisotropía en la propagación de la velocidad de las ondas acústicas sobre el plano basal. No observan ninguna anomalía cerca de la temperatura propuesta por Li y concordando con la estructura reportada por Chung y Hahn proponen también una estructura rómbica para esta fase. Sankaran y colaboradores (1988) en un estudio de Difracción de Rayos-X, analizan la conclusión obtenida por Li de la fase II y muestran que los resultados experimentales pueden ser interpretados asumiendo un modelo de dominios maclados rómbicos con simetrías $Pnma$ ó $Pna2_1$, con $Z = 4$. Concluyen que esta fase es normal con simetría rómbica y grupo espacial $Pnma$.

Utilizando XPD, Pietraszko *et al.* (1988) propone la simetría $Pmcn$ para el rango de temperatura de 743-935 K y confirma el grupo espacial $P6_3/mmc$ para la fase hexagonal I a 935 K. Sin embargo, estos resultados discrepan también con el modelo inconmensurable que propone Li, en donde se observa que la modulación se describe por un solo vector de onda (modelo $\mathbf{1} - \mathbf{q}$) en cada dominio ferroelástico a lo largo de la dirección rómbica a . Además ellos no observan la transición exactamente a 743 K en el experimento. La dependencia de temperatura del vector de onda inconmensurable muestra sólo una pequeña discontinuidad a aproximadamente 733 K. La aplicación de una presión uniaxial a lo largo de las direcciones x y y lleva a la inhibición de uno y dos tipos de dominios respectivamente. Topic y colaboradores (1990) estudian por medio de RMN el espectro del ^{39}K esta fase cerca de 743 K, que es donde ocurre la fase de transición de la fase hexagonal a la fase rómbica. Definen la fase de alta temperatura como no inconmensurable modulada. Observan una reducción del tiempo de relajación "spin-lattice" $(T_1)^{39}K$. Demuestran que el compuesto se convierte en un conductor superiónico en 743 K. Estiman el coeficiente de difusión de los iones de litio a 780 K como $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 780 K.

Borisov et al (1994) en sus estudios observan una anomalía acústica en 743 K que coincide con la temperatura de la fase de transición propuesta por Li (1984). Zhang et al. (1998) utilizando espectroscopía IR, reportan también anomalías en sus experimentos cerca de 743 K, lo que les sugiere también la existencia de una fase intermedia inconmensurable. Ventura y colaboradores (1996) haciendo énfasis en esta la fase II presentan un estudio de SCXD bajo presión uniaxial en la dirección perpendicular al eje $-c$ en un rango de temperaturas entre 298 K y 823 K. Reportan que bajo presión la fase II entre 708 y 943 K es una superposición de tres tipos de dominios ferroelásticos inconmensurables orientados 120° uno con respecto a otro

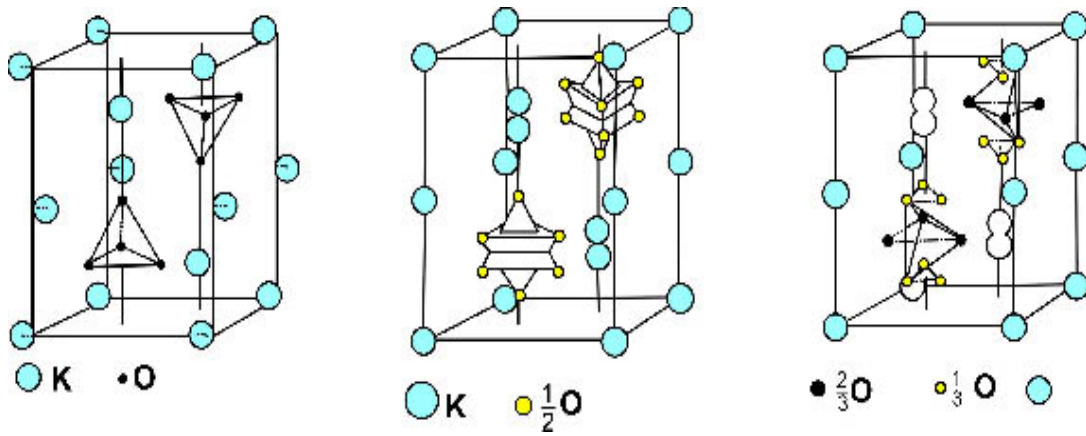


Figura 1.1: Modelos esquemáticos de la estructura de K_2SO_4 propuestos para las estructuras a alta temperatura. (a) Low- K_2SO_4 , (Media celda). (b) High- K_2SO_4 , modelo "apex". (c) High- K_2SO_4 , modelo "edge".

a lo largo del eje $-c$. Un exhaustivo análisis del patrón de difracción muestra que el vector de onda de la modulación es muy parecido pero no exactamente igual a $0,5$ en concordancia con los resultados señalados anteriormente por Li. Las extinciones sistemáticas observadas son consistentes con los grupos espaciales $Pm\bar{c}n$ o $P2_1cn$. No observaron ningún fraccionamiento en las reflexiones al utilizar un detector "image-plate", indicando sólo un caso de maclado por pseudo-meroedría. La amplitud en las reflexiones observadas en el patrón de difracción es consistente con las medidas de dispersión difusa reportadas por Welberry & Glazer en 1994.

Scherf y colaboradores (1997) utilizando microscopía de polarización sobre monocristales, estudian el crecimiento en la estructura de dominios durante la fase de transición $\text{III} \longleftrightarrow \text{II}$. Confirman el carácter rómbico de la fase II. Ventura (1996) y Scherf (1997) proponen que esta fase puede ser descrita por los dos modelos propuestos por Arnold en 1981: el modelo "apex" en el que los centros de los tetraedros sulfato permanecen en la posición de la estructura de baja temperatura y el modelo "edge" el cual solamente se diferencia del anterior por la orientación en los tetraedros sulfatos. En estos modelos los tres tetraedros están estadísticamente superimpuestos. Un borde del tetraedro es paralelo al eje ternario, los restantes dos ápices caen en el plano $(x, y, \frac{1}{4})$; la simetría común es particular a los tetraedros y el plano es mm_2 . (figura 1.1) Zhang y sus colaboradores (1998) efectúan un estudio por IR en la región entre $50 - 1500 \text{ cm}^{-1}$; reportan una transición en un proceso de calentamiento a 708 K.

Pinheiro y colaboradores (2000) efectúan un estudio por SCXD intentando también aclarar la confusión existente entre la fase II estudian dos diferentes temperaturas dentro de dicha fase II: 723 y 803 K. Trabajando con modelos ordenados y desordenados y

utilizando para ellos desplazamientos armónicos e inarmónicos y además considerando que el cristal maclado esta compuesto por tres dominios rómbicos. En sus estudios de modelización utilizan *PDF*: (Probability Density Function) y análisis de *OPP*: (One Particle Potential) revelan que los átomos de O^{2-} se desordenan estáticamente y adicionalmente presentan fuertes vibraciones inarmónicas. Concluyen que la estructura debe describirse más bien considerado una libración del grupo de O_4 alrededor del átomo de S . No encuentran diferencias entre estas estructuras salvo el grado de desorden. Por lo que deducen que la existencia de una estructura maclada es una consecuencia de la transición de la fase III→II.

1.1.4 La Fase III

La fase III; está comprendida entre 708-242 K presenta el grupo espacial $P6_3$. (Otros autores reportan para esta fase esta comprendida entre 708-201 K). La estructura de esta fase fue resuelta por Bradley en 1925 mediante Difracción de polvo y posteriormente ha sido corroborada por la mayoría de los autores. Karppinen (1983) y Schulz (1985) utilizando funciones de densidad de probabilidad *PDF* y análisis de *OPP* efectúan un análisis de esta fase a diferentes temperaturas: 293, 398 y 568 K. Proponen un modelo estructural que consiste en un desorden estático. Las vibraciones térmicas pueden explicarse por pares de vibraciones rotacionales de los átomos de oxígeno alrededor de los átomos de S .

En esta fase los tetraedros SO_4^{2-} y LiO_4 forman una estructura ordenada tridimensional caracterizada por un anillo de seis miembros compuesto por tres tetraedros LiO_4 y tres tetraedros SO_4^{2-} . Los ápices de los tres LiO_4 están en dirección opuesta a los tres SO_4^{2-} . Los átomos K^+ ocupan la posición en el eje hexagonal $-c$ coordinados por nueve oxígenos. La rotación de los tetraedros cesa completamente a temperatura ambiente, pero un pequeño desorden apical de los sulfatos persiste en esta fase.

Un dibujo esquemático de esta estructura puede verse en la figura 1.2.

Delfino y colaboradores (1980) estudian mediante medidas del coeficiente piroeléctrico, la constante dieléctrica y de calor específico la fase III. Concluyen que el $LiKSO_4$ puede ser utilizado como detector piroeléctrico además concuerdan con los resultados estructurales propuestos por Bradley.

Karppinen (1983) por estudios piroeléctricos, Bhakay-Tamhane (1984) por Difracción de Neutrones, Klapper (1987) por estudios ópticos confirman que los cristales de $LiKSO_4$ frecuentemente se maclan de forma natural presentando dos tipos de dominios con un eje común $[110]$, denominándolos L y D . Esta ley de macla no puede ser identificada simplemente por un análisis óptico. Sólo un refinamiento completo de la estructura puede revelar la presencia de dichos dominios. Bhakay-Tamhane y

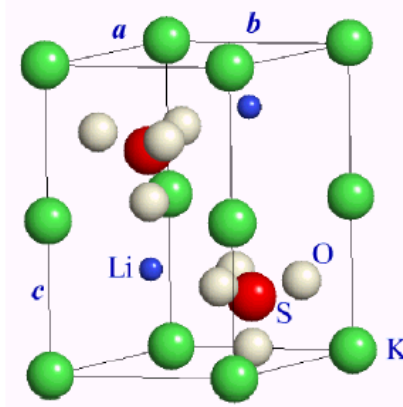


Figura 1.2: Estructura del LiKSO_4 a temperatura ambiente. Los parámetros de red reportados en la literatura se muestran en el apéndice A.

colaboradores (1984) efectúan medidas de difracción de neutrones a temperatura ambiente, proponen una mejor descripción de esta fase utilizando modelos de desorden. Demuestran que con un modelo de multidominios el afinamiento con simetría $P2_1$ es numéricamente equivalente al afinamiento con simetría $P6_3$.

Schulz (1985) efectúa un estudio a diferentes temperaturas; 293, 398 y 568 K. En sus resultados basados en vibraciones inarmónicas térmicas, propone una rotación a lo largo de un eje paralelo a la dirección $[120]$ es decir, a lo largo del enlace $K-O$. Los iones de litio desarrollan un fuerte movimiento térmico inarmónico cerca de 400 K con una pronunciada simetría en el eje ternario. Pinheiro y colaboradores (2000) realizan estudios de difracción sobre monocristal y polvo, a distintas temperaturas en esta fase y concuerdan con los resultados obtenidos por Schulz (1985) a 573 K. Proponen que la estructura debe describirse más bien considerando una libración del grupo de O_4 alrededor del átomo de S . Por debajo de 400 K los átomos del litio también sufren estas vibraciones inarmónicas. Godfrey & Phillip (1996) efectúan un estudio de medidas de ultrasonido en las constantes elásticas del LiKSO_4 entre 300 y 370 K. Niegan la fase de transición a 333 K reportada por Drozdowski (1983) en otros estudios de dispersión de Brillouin.

1.1.5 La Fase IV

La literatura sobre la fase IV es muy variada y esta se ha reportado a diferentes temperaturas. Aparece al descender la temperatura a 205 K y al calentar a 240 K mostrando una histéresis térmica. Mediante estudios de dispersión Raman: Frech, Bansal, Roy (1984), reportan una estructura trigonal con grupo espacial $P31c$. Tomaszewski y Lucaszewicz (1982) al efectuar medidas de expansión térmica proponen otra estructura

con simetría hexagonal $P6_3mc$. Algunos autores reportan que esta fase esta comprendida entre 190-205 K. En general se han propuesto dos diferentes estructuras, una trigonal $P31c$ y una hexagonal $P6_3mc$. Es complicado establecer temperaturas bien definidas para las fases bajo temperatura ambiente, ya que muchos autores reportan valores de las temperaturas de transición muy diferentes. Lo que si podemos concluir es que casi todos los autores muestran en sus estudios una histéresis térmica. Maezawa y colaboradores (1985) estudian por *ESR* a baja temperatura entre 198-250 K esta fase IV, dopando el compuesto con Se^{2-} y concluyen en sus resultados que la simetría en esta fase es $P31c$. Perpétuo (1992) observa la coexistencia de dos fases (*Fases III-IV y IV-V*) a diferentes temperaturas en rango más amplio que el asignado para esta fase (190-300 K). En otros estudios; Rajagopal (1991), Bhakay-Tamhane (1991) apoyan la fase trigonal $P31c$ para la fase IV. Mediante difracción de neutrones, Zhang (1998) muestra que el desorden en la orientación de los grupos sulfatos persiste en esta fase.

Bansal y Roy (1984) por medio de estudios Raman proponen que el origen de la fase es la reorientación de sólo un grupo sulfato en cada unidad de celda y encuentran que la transición $P6_3-P31c$ ocurre a 201 K en un proceso de enfriamiento, con $Z = 2$ en ambas estructuras. En estudios de dispersión Raman, Frech (1982, 1984) Bansal y Roy (1984), Oliveira (1988) indican que un cambio brusco en el plano basal es el causante del mecanismo de transición. Aunque por cálculos dinámicos de la red efectuados por Chaplot et al (1984) sugieren una alta probabilidad de cambio a través del *eje -c*. Bhakay-Tamhane (1991) propone que uno de los grupos SO_4 rota 45° a través de el enlace *S-O* a lo largo del *eje -c*.

Bansal (1980) y Oliveira (1988) realizan un estudio de dispersión Raman a diferentes temperaturas y reportan una débil fase de transición a baja temperatura. Describen que la fase III se transforma a 201 K en una fase trigonal $P31c$, en un proceso de enfriamiento. La transformación inversa tiene lugar a 242 K encontrándose una histéresis de 41 K. Reportan que esta nueva fase está asociada directamente con la orientación de un tetraedro sulfato en cada unidad de celda. Niegan la existencia de una fase inconmensurable. Chaplot y colaboradores (1984) efectúan estudios de dispersión Raman a baja temperatura especialmente en la transición III-IV: $P6_3-P31c$ ($T_c=201$ K). Sus resultados los comparan con dos modelos de cálculos dinámicos: el modelo molecular iónico rígido y el modelo atómico de los modos bajos externos. A partir de sus resultados y de los modelos demuestran que la orientación de los iones SO_4^{2-} ocasiona la fase de transición que tienen lugar probablemente sobre un eje normal al eje *c*. Mendes-Filho et al. (1986) efectuando medidas dieléctricas y de dispersión Raman a baja temperatura concuerdan con la existencia de una fase inconmensurable entre 240-190 K; la cual ya había sido anteriormente insinuada Fonseca et al.(1983). En sus estudios estos autores reportan tres fases de transición a: 20 K-30 K, 160 K-192 K,

240 K-290 K.

Jiang-Tsu (1986) estudia por medio de *EPR* los centros de los tetraedros SO_4^{2-} , la estructura de dominios y la fase de transición. Encuentra que el movimiento de los tetraedros esta asociado directamente con las vacancias de iones. Observa que la aparición de los dominios maclados del tipo (110) dependen de la temperatura. Describe que la anomalía a 215 K en un proceso de enfriamiento esta asociada directamente con la aparición de estos dominios y la anomalía a 190 K con la fase de transición $P6_3-P6_3mc$. Kleemann (1987) efectúa estudios de Birrefringencia Líneal (*LB*), índices refractivos y actividad óptica (*OA*) y describe la siguiente secuencia de fases de transición: *I-Hexagonal (948 K)-II Rómbica (711 K)-III Hexagonal (205 K)-IV Trigonal (185 K) - V Monoclínica (83 K)- VI (63 K)- VII (38 K)*. Reporta que a 185 K desaparece la birrefringencia líneal y la actividad óptica residual apareciendo una macla moroédrica con simetría $3m$. Ninguna de las fases bajo 83 K es axial y la presencia de tres pares de maclas de dominios contradicen la estructura rómbica a 83 K.

Chen y colaboradores (1989) mediante estudios de difracción de rayos-*X* a baja temperatura entre 295 -184 K intentando resolver la controversia entre la fase III-IV. Reportan en este rango de temperaturas se presenta las siguiente secuencia de estructuras: $P6_3-P6_3mc-P6_3$. Observan que las reflexiones se ensanchan entre 230 K y 205 K, lo que les sugiere que el cristal análogamente a la fase II está compuesto también por tres tipos de dominios.

1.1.6 La Fase V

La fase V se observa a temperaturas inferiores a 190 K. LiKSO_4 sufre una fase de transición ferroelástica la cual está relacionada con la congelación del desorden en la orientación de los tetraedros sulfato. Se han propuesto también varias estructuras: Kleeman (1987) una estructura monoclinica *Cc* y Cach (1985) efectuando medidas dieléctricas y estudios ópticos entre 33-300 K una rómbica $Cmc2_1$ esta última es ferroelástica y muy probablemente análoga a la fase II asociada con el congelamiento de los tetraedros sulfato. Los estudios por *RMN* han sido efectuados Topic y colaboradores (1988) a baja temperatura entre 90-300 K sobre ^{39}K ; reportando una fase de transición a 217 K y otra a 190 K la cual esta relacionada con la formación de tres dominios ferroeléctricos. ellos también apoyan la hipótesis de que la fase ferroelástica es monoclinica. Ae Ran Lim (1999) estudia por *RMN* sobre ^7Li y ^{39}K a baja temperatura. Concuerdá con la existencia de una transición de primer orden a 190 K la cual está conectada con el sitio de baja simetría del Li^+ y con la formación de tres pares de dominos ferroelásticos. Bajo 190 K los parámetros de asimetría del ión

Li^+ decrecen cuando la temperatura se incrementa. Bromberek et al. (2002) efectúan estudios de dispersión Brillouin a baja temperatura entre 20 -150 K. Encuentran que la fase de transición ferroelástica ocurre a 185 K y esta muestra una histéresis de 6 K.

1.1.7 La Fase VI

Sharma (1979) realiza estudios de expansión térmica entre 153-773 K. Encuentra dos anomalías a 178 y 695 K. Reporta una nueva fase de transición a 178 K y la describe con caracter piroelectrico 178 y 264 K. Por otra parte Tomaszewski (1983) reporta que bajo 180 K el compuesto se transforma en una estructura rómbica y sobre esta temperatura sugiere una fase intermedia hexagonal. Posteriormente en el año 1984 reporta una anomalía a 190 K al efectuar medidas de expansión térmica, asociada a la fase de transición de primer orden. Asigna parámetros para la temperatura de 170 K, describiéndola como polar y ferroelástica.

Los resultados tampoco son claros en cuanto a las fases y estructuras a más baja temperatura. Tomaszewski y Lukaszewicz (1983) reportan la existencia de otra fase de transición a 165 K. Bhakay-Tamhane y colaboradores (1986) y (1991) efectuando estudios de Difracción de Neutrones proponen una nueva fase de transición a 135 K. Es difícil describir las transiciones bajo 150 K del $LiKSO_4$ ya que presenta varias transiciones, pero estas son muy difíciles de apreciar debido a lo tenues resultados que presentan algunas de las medidas efectuadas. En la literatura se encuentra estudios por *EPR*, Raman, Calorimetría, Difracción, Neutrones etc. Se reportan básicamente cuatro transiciones a: 135 K, 100 K 48 K y 30 K utilizando un proceso de enfriamiento. La dependencia angular del espectro entre las fase de 135 K y 100 K revela una estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1$ ocasionada por la orientación del ión sulfato. La transición cerca de 100 K es probablemente inconmensurable y bajo ella la celda sufre un doblamiento.

Pimienta (1997) muestra un estudio por *EPR* bajo 175 K dopando el compuesto con centros de Tl^{2+} , encuentra tres fases de transición a 135 K, 100 K y a 48 K. describe que entre 100 K y 135 K la estructura es monoclinica presentando el grupo espacial $P2_1$ y que se caracteriza por una reorientación del ión sulfato. La transición a 100 K la describe como inconmensurable y con un incremento del parámetro $-c$. Bajo esta temperatura la estructura sufre un doblamiento en el volumen de la celda. Aún no es claro cual es la estructura cristalina de la fase bajo los 100 K. Sorge y Hempel (1986) en sus estudios de birrefringencia; reportan una fase de transición con simetría monoclinica a 83 K. Kleemann (1987) ha propuesto una estructura monoclinica Cc y Cach (1985) una estructura rómbica con grupo espacial $Cmc2_1$. La presencia de dominios ferroelásticos en estas temperaturas ha sido observada por Breczewski (1981).

Zhang y sus colaboradores (1998) efectúan un estudio variando la temperatura entre y entre 1.5 K y 850 K. por medio de *IR* en la región comprendida entre 500-1500 cm⁻¹. Reportan transiciones en 35 K, 60 K, 140 K, 190 K, 240 K y 708 K en un proceso de calentamiento. Las transiciones a baja temperatura se caracterizan por la aparición y cambios en las bandas. El número de bandas internas muestra que las fases en los intervalos entre 140-190 K tienen una estructura monoclinica *Cc* y entre 190-240 K una estructura trigonal *P31c*. La observación de dos modos *IR*; ν_2 entre 140 y 190 K confirman la presencia de una estructura rómbica *Cmc2₁*.

1.1.8 Las Fases a Temperaturas Inferiores

Dos claras anomalías a 65 K y 38 K son reportadas en un estudio de calorimetría *DSC* realizado por Abello y colaboradores (1985). Una investigación *EPS* efectuada por Bill (1988) coincide también con las anomalías en estas temperaturas. Medidas de propiedades eléctricas dependientes de la temperatura efectuadas por Cach (1984), Oliveira (1988), de Sousa (1993), muestran cambios anómalos cerca de 30 K sugiriendo la posible existencia de una fase adicional de baja temperatura. Bromberek *et al.* (2002) mediante estudios de dispersión Brillouin, reporta una fase de transición a 56 K en la que describe que esta fase se caracteriza por mostrar una disminución en la velocidad de sonido en un 4.5%. Fonseca y colaboradores (1983) estudiando el compuesto por *EPR* a diferentes temperaturas, reportan una secuencia inusual de fases de transición. Describiéndolas como: *Fase prototipo-inconmensurables moduladas-conmensurables moduladas-inconmensurable modulada-prototipo de baja temperatura (fase re-entrante)*. Proponen que la fase de baja temperatura tiene la misma simetría que la de alta temperatura. El rasgo principal es la modulación y rotación de los tetraedros sulfatos, los cuales son determinados en la fase modulada conmensurable.

Cach y colaboradores (1985) reportan observaciones ópticas de los dominios y de medidas dieléctricas a baja temperatura. Afirman que estos resultados son reproducibles al realizar estudios por calorimetría. Realizan medidas dieléctricas y ópticas en un rango de temperaturas de 33 K a 300 K, observan muy pocas anomalías y óptimamente pocas texturas de dominios en función de los diferentes tratamientos térmicos, observan además que las fases (V-VIII) muestran una ligera modificación en la curva dieléctrica. Reconocen lo complicado de estudiar esta secuencia de transiciones y proponen la necesidad de realizar nuevos estudios en función de un modelo térmico específico que garantice la reproducibilidad de resultados ya que afirman que la mayoría de lo publicado por diversos autores no es reproducible y además reconocen que sus resultados en algunas mediciones tampoco lo son. Concluyen que sus resultados sólo son reproducibles al realizar los estudios por calorimetría.

Bromberek *et al.* (2002) en sus estudios de *Dispersión Brillouin* a baja temperatura sugieren la existencia de otras transiciones a temperaturas inferiores a 40 K. Haller & Truusalu (1988), estudian por medio de *Dispersión Raman* también a bajas temperaturas y proponen un mecanismo para la fase de transición a 38 K que consiste en un ordenamiento gradual de los iones de Li^+ . En otras investigaciones; Shin y colaboradores (1991) efectúan un estudio *Hiper-Raman* y observan la evidencia del acoplamiento entre la conducción del *ión-litio* y la rotación del *ión-sulfato*. Confirman que el mecanismo de conducción es el “*Paddle-Wheel*”. Una comparación entre los espectros Raman e *Hiper-Raman* muestra que las interacciones entre los iones del sulfato son más fuertes en las rotaciones sobre los ejes *a* y *b* y más débiles para las rotaciones sobre el eje de *c*.

Sousa y colaboradores (1993) realizan una investigación de las propiedades dieléctricas a bajas temperaturas (4 K- 300 K) y reportan una nueva fase de transición bajo 20 K. En concordancia con los estudios de Bachmann & Schulz (1984), Schulz (1985) y Kuhs (1988), proponen que puede obtenerse una diferenciación entre el carácter estático y el dinámico de un cristal desordenado comparando (división de las posiciones atómicas contra inarmonicidad), dentro de una sola fase, los resultados estructurales a diferentes temperaturas.

1.1.9 Estudios Aplicando Presión.

Fujimoto *et al.* (1984) efectúa estudios de la constante dieléctrica aplicando presión en un rango de temperatura de 153 -350 K y en ellos identifican tres distintas fases. Este estudio se limita a muy bajas presiones $P < 6 \text{ Kbar}$ por lo que no es muy significativo para determinar los movimientos atómicos en la celda. Reportan anomalías a 203 K y a 248 K y las describen como ferroeléctricas. Melo y colaboradores (1987) mediante un estudio de dispersión Raman a temperatura ambiente en función de la presión: entre $1 \text{ kbar} < P < 100 \text{ kbar}$. Discuten la evolución los modos vibracionales de los iones SO_4^{2-} de la porción del espectro ($w > 600 \text{ cm}^{-1}$). Observan la existencia de tres claras transiciones de fase a 9, 30 y 67 *kbars* mostrando todas ellas un alto grado de histéresis. La fase β entre $9 < P < 30 \text{ kbars}$ sufre cambios cualitativos de una manera continua con el aumento de la presión y tiene cierto parecido a una fase incommensurable al mostrar ser una mezcla de las fases α $P < 1 \text{ Kbar}$ y $\gamma < 32 \text{ Kbars}$, lo cual no se observa en las otras fases. Otros estudios de presión (*PIA: Pressure Inuced Amorphisation*) a bajas temperaturas (4-300 K) son efectuados por Quirino *et al.* (2002). En sus estudios aplicando una presión de 7 *kbar*, demuestran la existencia de cinco fases de transición (37 K, 48 K, 65 K, 185 K, 195 K), mostrando que las tres transiciones reportadas bajo 80 K cambian drásticamente a presiones mayores

a 5 *Kbars*.

1.2 El Sulfato de Litio y Amonio; LiNH_4SO_4 .

El LiNH_4SO_4 : (*LAS*) pertenece también a la familia con fórmula general $M'M''BX_4$. Quizás el principal interés de este compuesto es que es ferroeléctrico a temperatura ambiente (entre 284 y 460 K). Presenta un variado polimorfismo que ocasiona muchas veces una gran controversia. Ha sido objeto de bastantes investigaciones teóricas y experimentales a fin de comprender los mecanismos que gobiernan sus fases de transición, sus propiedades físicas y el interesante polimorfismo que presenta.

Uno de los primeros estudios de este compuesto fue efectuado por Scacchi (1866-68) quien lo describe como un cristal rómbico bipiramidado, con la relación paramétrica; $a : b : c = 1,6795 : 1 : 0,9794$; [P.Von Groth (1908)]. Años después Wyrouboff (1880, 1882, 1890) encuentra otra modificación y la denomina $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, describe además al material como una especie polimorfa, presentando la relación $a : b : c = 1,7303 : 1 : 1,6679$.

Pepinsky (1958) reporta una transición de fase a 283 K y describe que el compuesto presenta dos polimorfos diferentes a temperatura ambiente. La fase $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ que es estable a temperatura ambiente y que muestra una anomalía dieléctrica a 283 K, y la fase de baja temperatura a la describe aparentemente como antiferroeléctrica.

Estos dos polimorfos estables a temperatura ambiente del LiNH_4SO_4 han sido claramente reportados por diferentes autores [fase α y β : Scacchi (1868), Wyrouboff (1882,1890), Groth (1908), Pepinsky (1958), Hildmann (1975)]. Por un lado el polimorfo, $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ el cual tiene una estructura rómbica (pseudo-hexagonal) similar a la de los compuestos LiKSO_4 y LiNaSO_4 y por otro lado, el polimorfo $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ presentando estructuras con el parámetro a_0 multiplicado. (Figura, 1.3.). A causa de la flexibilidad en la estructura, sus transiciones de fase son el resultado de ligeras distorsiones y variaciones. El crecimiento de monocristales a altas temperaturas favorece la formación de la fase β y a bajas temperaturas el crecimiento de la fase α . La transformación de la fase $\alpha \rightarrow \beta$ ocurre al calentar en una atmósfera de aire húmedo a 350 K [Gmelins Handbuch 1974].

Dollase (1969) por medio de Difracción de Rayos-X sobre monocristal resuelve la estructura del LiNH_4SO_4 a temperatura ambiente, (Apéndice A), la reporta como pseudo-hexagonal, grupo espacial $P2_1cn$; ($Pna2_1$). Desde entonces son numerosas y variadas las investigaciones que se han efectuado, pero un conocimiento completo de todas sus características y propiedades aún no se ha establecido.

Hildmann (1980) propone para la fase $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ los grupos espaciales $Pca2_1$ ó $Pcam$ y reporta una transición reversible en la modificación $\alpha\text{-LAS}$ a 250 K. Para la

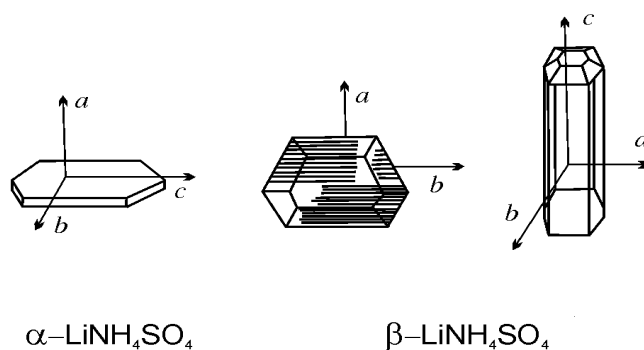


Figura 1.3: Polimorfos $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ y $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$.

fase $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ propone el grupo espacial $Pc2_1n$ y describe que muestra propiedades ferroelásticas bajo 284 K y ferroeléctricas entre 284 K y 460 K.

Sosnowska et al. (1990) estudian el polimorfismo en un intento de clarificar la diferencias entre las fases α y β . Reportan que la fase β se obtiene siempre al cristalizar a temperaturas por encima de 301 K y permanece casi invariable hasta la temperatura de fusión a 623 K. En concordancia con Hildmann (1975) encuentran también que la transición de la fase α ocurre aproximadamente a 255 K. Efectúan sus estudios mediante *Difracción de Rayos X* y *ATD*; descubren que al mantener la muestra durante más de una hora a 473 K la fase α desaparece. Encuentran además que la modificación $\alpha \rightarrow \beta$ a 350 K tiene un carácter irreversible y que se caracteriza por mostrar una baja cinética.

La tabla 1.2 muestra a partir de la bibliografía la secuencia de transiciones de fase, la variedad de las estructuras propuestas así como algunas de las controversias reportadas en la literatura.

En la Tabla 1.2. El número de la derecha indica el Autor. Mitsui (desordenada) 1975 [1], Itoh 1981 (No polar). [2], Torgashev 1986 [3], Dollase 1968 [4], Hildmann 1980 [5], Simonson 1984 [6], Mashiyama 1993 [7], Polomska 1994 [8], Tomaszewski (Fase β) 1992 [9], * (Ver Tabla 1.3). Pietraszco & Lucaszewicz 1992 [10], Sosnowska 1990 [11], Martínez-Sarrión 1998 [12], Kruglik 1978 [13], Poulet 1977 [14], Godfrey 1996 [15], Martins 1991 [16], Nakamura 1980 [17]. Alexandrova y Mutsui, describen esta fase como No Polar. ****RLS** = Regular a larga escala.

La transición de fase $\text{III} \longleftrightarrow \text{II}$ es de primer orden, mientras las transiciones de fase $\text{III} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{V}$ son de segundo orden.

Tomaszewski (1992) describe que la fase α presenta tres polimorfos y propone una clasificación de ellos según la variación en la longitud del parámetro a_0 . Los

16	8	4	4	4	Z
28		256		284	
28		256		458	
28		256		460 T [K]	
FASE V	FASE IV	FASE III	FASE II	FASE I	
FASE IV	FASE III	FASE II'	FASE II	FASE I	
Polar		No Polar			
Monoclínica				Rómbica	
2º orden		2º orden	1º Orden	1º Orden	
Cc		i	i	Pnma	[1]
Cc	$\text{Pn}2_1^a$	$\text{P}12_1/a1$	$\text{Pn}2_1/a$	Pmcn	[2]
Cc		$\text{P}12_1/c1(a,b,c)$	$\text{P}2_1, \text{cn} (\text{Pna}2_1)$	Pnma (P6 ₃ /mmc)	[3]
Cc			$\text{Pc}2_1/n (a,b,c)$	Pcmm (a,b,2c)	[4]
Cc			$\text{Pc}2_1/n (\beta)$	Pmca ó $\text{P}2_1, \text{ca} (\alpha)$	[5]
Cc		$\text{P}2_1/c11$	$\text{P}2_1/c$		[6]
Cc		$\text{P}2_1/c$	$\text{P}2_1, \text{cn}$		[7]
Cc			$\text{Pc}2_1/n$ RLS*	Pcmm	[8]
			$\alpha = \text{Pca}2_1$	$\beta = \text{Pc}2_1$	[8]
		$\text{P}2_1/a$	$\text{Pna}2_1$	Pnam	[9]*
		$\text{Pca}2_1$	$\text{Pca}2_1$		[9]
			$\alpha \text{ Pmca ó } \text{P}2_1, \text{ca} \beta \text{ P}2_1, \text{cn}$		[10]
					[11]
Cc		$\text{P}2_1/c$	$\text{P}2_1, \text{cn}$	Pmcn	[12]
Cc		$\text{P}2_1/c$ ó $\text{P}2_1/a$			[13]
Cc		$\text{P}2_1$			[14]
Cc		$\text{P}2_1/c$	$\text{Pna}2_1$	Pnma	[15]
Cc	Pm ó Pc.	$\text{P}2_1/c$	$\text{Pna}2_1$		[16]
		$\text{P}2_1/c$			[17]
	Ferrolástica Paraeléctrica		Paraelástica Ferroléctrica	Paraeléctrica	

Tabla 1.2: Distintas fases y estructuras para el compuesto LiNH_4SO_4 propuestas a partir de la bibliografía.

<i>FASE</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>GE</i>	<i>AUTOR</i>	<i>AÑO</i>
	Polimorfos							
α	a_0	17,06	5,102	10,567	2 Or	P2 ₁ ca	Hildmman	1980
	b_0	34,12	5,102	10,567	4 M	P2 ₁ /a ó P2 ₁ /c	Tomaszewski	1992
	c_0^*	51,18	5,102	10,567	6 Or	Pcca	Tomaszewski	1992
β		5,280(2)	9,140(7)	8,786(6)		Pha2 ₁ (P2 ₁ cn)	Dollase	1969
	298 K	5,276(2)	8,768(3)	9,122(2)		P2 ₁ nb	Solans	1999
	483 K	5,304(3)	8,774(2)	9,1661(11)		P2 ₁ nb	Solans	1999

Tabla 1.3: Fases y polimorfos del $LiNH_4SO_4$. El politipo a_0 esta presente en más del 80% de las cristalizaciones; Pietraszko (1992). *Or* = *Rómbica*, *M* = *monoclínica*. *Estructura propuesta (no calculada).

primeros dos polimorfos a_0 y b_0 exhiben además un desorden parcial lo que ocasiona medidas difusas. la tabla 1.3 presenta las diferentes fases y polimorfos del $LiNH_4SO_4$ propuestos por este autor.(Ver tabla 1.3.)

A partir de los diversos estudios encontrados en la literatura encontramos claramente cinco fases diferentes para el cristal $LiNH_4SO_4$. Las cuales describimos a continuación.

1.2.1 La Fase I

La fase I (β) existe entre la temperatura de descomposición a 615 K y 460 K (la temperatura de descomposición varía entre 623 K, Hildmann (1975) y 601 K Solans (1999)). Es reportada por primera vez en el trabajo de Mutsi *et al.* (1975). Ellos reportan la transición a 459,7 y le asignan el grupo espacial *Pnma*. Posteriormente Itoh y colaboradores (1981) reportan para esta fase pero a otra temperatura; 478 K una estructura rómbica; con el grupo espacial *Pmcn*, (cambian la orientación de los ejes) paraeléctrica, desordenada. (Apéndice A). Los tetraedros litio y sulfato tienen igual probabilidad de equilibrio en un plano *m*, uno respecto del otro. Comprueban su estudio efectuando mapas de densidad.

Iskornev y colaboradores (1977) efectúan medidas de expansión térmica y reportan esta transición a 459,65 K. Syamaprasad (1980) efectúa medidas de conductividad entre 90 K-563 K, observa una transición a 456,50 K a lo largo del eje ferroeléctrico *c*. Tomaszewski (1979) utilizando monocristales efectúa estudios de difracción de Rayos-X y medidas de Expansión Térmica en un rango de temperaturas de 300-550 K. Presenta parámetros de celda para varias temperaturas y concuerda con la existencia de una transición a 459,6 K.

Torgashev y colaboradores (1988) realizan un estudio de dispersión Raman a 460

K y reportan un desorden orientacional en la fase $Pnma$. Proponen que este compuesto es una modificación estructural y deriva de la estructura de simetría hexagonal $P6_3/mmc$. Schranz y colaboradores (1987) estudian el comportamiento térmico de las constantes elásticas c_5^5 a 460 K. Encuentran diferencias al medirlo por medio de dispersión Brillouin y por técnicas de ultrasonido. Por ultrasonido; describen que c_5^5 exhibe un comportamiento típico de una fase de transición elástica aunque la transición de la fase pertinente es la ferroelástica y correctamente la no ferroelástica. Reportan que en la fase paraeléctrica anterior a 460 K los dos modos blandos “relajacionales” de simetría B_{3u} y B_{2g} existen. Sólo el modo de B_{3u} es el que causa la transición a la fase del ferroeléctrica. Los pares de modos B_{2g} de baja frecuencia cortan el modo de la misma simetría produciendo el comportamiento de la constante elástica c_5^5 .

Polomska y colaboradores (1999) investigan mediante estudios de birrefringencia sobre muestras hidrógenadas y deuteradas de la fase β - LiNH_4SO_4 . Reportan para la muestra hidrógenada $T_1 = 462 \text{ K}$ y para la deuterada $T_1 = 465 \text{ K}$. Observando un efecto pre-transicional. Suponen una posible coexistencia de una fase paraeléctrica y ferroeléctrica en este intervalo de temperaturas.

1.2.2 La Fase II

La fase II (β) estable entre 460 K-284 K, muestra casi los mismos parámetros de celda que la fase I. Fue reportada por primera vez por Pepinsky (1958). Posteriormente por diversos autores como; Dollase (1969) Hildmann (1975) y Mitsui (1975). La fase II es ferroeléctrica presenta polarización espontánea a lo largo del eje a . Estos últimos autores reportan una característica peculiar para esta fase indicando que las anomalías de la constante dieléctrica en los puntos de las transiciones son más pequeñas que las mostradas por los ferroeléctricos propios y la polarización espontánea a lo largo del eje a muestra un incremento con el descenso de temperatura; por lo que el material puede ser considerado como un ferroeléctrico impropio. La transición para esta fase es observada por numerosas técnicas. Syamaprasad (1980) estudiando la conductividad observa una anomalía a 283 K a lo largo del eje ferroeléctrico c .

Simonson y colaboradores (1984) presentan un estudio de Difracción de Rayos-X bajo temperatura ambiente entre 10 K - 295 K. Detectan la transición a 284 K y le asignan el grupo espacial $P2_1/c$. Chhor y colaboradores (1989) efectúan un estudio de Calorimetría y Dispersión Raman a baja temperatura, efectuando sus medidas entre 10 K y 310 K. Detectan a 288,7 K una transición y la describen como de primer orden; La celda con dos orientaciones equivalentes con iguales probabilidades para los tetraedros sulfato y litio. Mroz y colaboradores (1989) efectúan un estudio por Dispersión de Brillouin cerca de la transición a 284 K y proponen un modelo teórico. Observan

once modos acústicos en un rango de temperatura de 273 K a 293 K. Calculan las velocidades de sonido y la dependencia de la temperatura de las constantes elásticas a partir de los cambios moderados en la frecuencia. Mashiyama y Kasano (1993) redeterminan las estructuras cristalinas: fase II y fase III; (Apéndice A). Muestran que los parámetros térmicos de los átomos de hidrógeno y la densidad electrónica residual es notable alrededor de los iones amonio lo que les sugiere un desorden parcial de estos.

Polomska y colaboradores (1994) realizan estudios de dispersión Raman y espectroscopía infrarroja. Estudian las diferencias existentes entre los modos vibracionales externos y confirman que el cristal presenta dos tipos de modificaciones: el polimorfo α que presenta el grupo espacial $Pca2_1$, y que sufre una transformación irreversible α a 350 K a la forma β con grupo espacial $Pc2_1n$. Exhibiendo una transformación ferroelástica-paraeléctrica a 284 K y una transición ferroeléctrica-paraeléctrica a 460 K. Encuentran más modos vibracionales para la fase α -LAS que para la fase β -LAS, en concordancia con el análisis del factor de grupo y la estructura del cristal de los polimorfos. Ambos presentan prácticamente las mismas frecuencias conectadas con las vibraciones translacionales y libracionales de los iones Li^+ , NH_4^+ y SO_4^{2-} . La transformación de la fase a a b que ocurre a 350 K involucra cambios en la posición de algunos iones Li^+ , NH_4^+ y SO_4^{2-} . La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ es del tipo reconstructivo de la segunda coordinación y se caracteriza por mostrar una baja cinética.

Ae Ran Lim y colaboradores (1999, 2000) efectúan un estudio *NMR* del isótopo 7Li ; $LiNH_4SO_4$ a 155,51 *Mhz*. El rango de temperaturas estudiado es entre 210 K-340 K. En sus resultados muestran que el tiempo de relajación T_1 es relativamente largo en todo el rango de temperatura y se incrementa con la temperatura de 121 seg. a 210 K hasta 646 seg. a 340 K. La discontinuidad en la curva del tiempo de relajación cerca de 285 K corresponde a la fase de transición. Lo cual confirma que la fase de transición de la fase III a la fase II es de primer orden. Las energías de activación en la fase III y II son de 10,93 y 3,68 *KJ/mol*. Este cambio tan significativo en la energía de activación de las fases III y II a 285 K indica que los grupos LiO_4 son significativamente afectados durante esta transición. Confirman al estudiar la curva de histéresis que la fase III es ferroelástica.

1.2.3 La Fase II'

Algunos autores reportan la existencia de otra fase llamada II'. Existente entre 284 y 256 K: Gerbaux (1982), Moreira (1982), Chhor (1989), Mendes-Filho (1991) Martins (1991) y Godfrey y Philip (1996). Estos últimos al realizar estudios de ultrasonido observan pequeñas anomalías y una histéresis térmica de 14 K. Describen que la tran-

sición ocurre a 242 K en un proceso de enfriamiento y a 256 K en el proceso de calentamiento. Las anomalías elásticas observadas son muy débiles por lo que la naturaleza de esta transición permanece aún incierta.

1.2.4 La Fase III

La fase III bajo 284 K ha sido reportada por diferentes autores con carácter polar y no polar. Es monoclinica. Kruglik (1978) la describe como polar, mostrando el grupo espacial $P2_1/a$ y cuando el grupo espacial no es polar. Hildmann (1975) publica que la fase III es ferroelástica y con sus resultados demuestra que este compuesto es el primer ejemplo de un ferroelástico que no es simultáneamente ferroeléctrico. Poulet y Mathieu (1977) realizan un estudio de dispersión Raman y de medidas dieléctricas debajo de temperatura ambiente en un monocristal $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$. Observan una señal piezoeléctrica por debajo de 284 K y proponen un cambio en la simetría de $Pna2_1$ por $P2_1$. Describen la fase III como polar. Reportan que el material es un ferroelástico impropio al observar un cambio en la expansión de la energía libre. Reportan que la simetría propuesta por Dollase es incorrecta al proponer erróneamente el grupo espacial $P2_1cn$ ($Pna2_1$).

Gerbaux y Maugin (1982) efectúan un estudio de propiedades eléctricas y espectroscopía infrarroja entre 4-300 K. Lo describen como piezoeléctrico. Confirman la naturaleza polar de la fase III, encuentran anomalías al realizar medidas de la constante dieléctrica y respuesta piroeléctrica a 160 K y a 256 K. Sugieren la existencia de una nueva fase de transición a 256 K. Torgashev y colaboradores (1986) presentan su estudio Raman entre 77-493 K sobre una muestra deuterada; $LDNS$. Confirman la existencia de una doble celda y concuerdan con los trabajos de Poulet *et. al.* (1977) y Kruglik (1978) al considerar a la fase III como perteneciente al grupo espacial $P2_1c$. La fase III mostraría ser monoclinica y no polar con 8 moléculas por unidad de celda. Las transiciones de fase están directamente relacionadas con los enlaces de Li-SO_4 . El espectro Raman sugiere la necesidad de utilizar varios parámetros de orden en la descripción fenomenológica de estas transiciones. Concluyen que las transiciones *I- II- III- IV- II* son de primer orden.

Moreira y Mendes Filho (1982, 1991) estudian el compuesto mediante dispersión Raman y observan también la existencia de una anomalía a 256 K, la cual reportan como una nueva fase de transición y la describen del tipo orden-desorden. Estos estudios muestran que entre 285 K y 255 K la fase II es no polar, y por debajo de 256 K la fase vuelve a tener carácter polar. Martins, y colaboradores (1991) realizan otro estudio de dispersión Raman y de medidas dieléctricas sobre muestras monocristalinas por debajo de temperatura ambiente. Encuentran también una transición de fase a 256

K pero la describen como del tipo orden-desorden, monoclinica: Pm ó Pc . Resuelven la polémica ocasionada por los anteriores resultados indicando que era ocasionada por la presencia de un modo en la frecuencia en 24 cm^{-1} a $T = 183 \text{ K}$, que, de acuerdo con Torgashev, se comporta como un modo suave cuando la temperatura se aproxima al punto de transición a 284 K . Sin embargo, si la fase III tiene un centro de inversión, los modos polares sólo pueden ser activos en el infrarrojo y los modos suaves pueden perfectamente no ser observados por medio de dispersión Raman. Esto es lo que conduce erróneamente a Poulet y Matieu a proponer una estructura perteneciente al grupo espacial no centrosimétrico; $P2_1$.

Tomaszewski (1992) realiza estudios de difracción en la fase α - LiNH_4SO_4 . Concuere con Sosnowska que la fase (III) α sólo se obtiene al cristalizar por debajo de 297 K y por encima de esta temperatura solamente la fase β . Propone una nomenclatura para estos polimorfos (Tabla 1.3). Por otra parte Lucaszewicz (1992) la reporta esta fase como rómbica; las capas de tetraedros de LiO_4 y SO_4 se ordenan en la dirección del eje a . Godfrey y Phillip (1996), muestran un estudio detallado por ultrasonido a temperatura ambiente. Reportan en él las constantes elásticas. Clarifican las discrepancias presentadas en anteriores trabajos por la elección de diferentes ejes rómbicos para este sistema. Los resultados del estudio de variación de temperatura bajo 220 K confirman la fase de transición ferroelástica a 285 K . Los resultados de esta investigación sugieren la existencia de otra posible transición al presentar un pico débil a 256 K , reportando que esta transición ocurre a 242 K al enfriar y a 256 K al calentar, mostrando una histéresis térmica de aproximadamente 14 K . Reconocen que la anomalía elástica observada para esta transición es muy pequeña y no logran explicar con claridad la naturaleza de esta transición.

1.2.5 La Fase IV

La existencia de la llamada fase III (IV); considerando la existencia de la transición a 256 K , estaría entre 256 K y 28 K . Diversos estudios sobre las propiedades físicas han confirmado ciertas anomalías bajo 260 K . Gerbaux y Maugin (1982) encuentran respuestas a 258 K y 160 K al medir la constante dieléctrica. Shimizu (1980) a 130 K al investigar por *DSC*. Watton (1978) estudiando por *RMN* y Loiacono (1980) a 27 K al estudiar por Difracción de Rayos X . Kruglik y colaboradores (1978) efectúan una comparación estructural entre las fases II y III mediante estudios de difracción de Rayos X a baja temperatura. Resuelven la estructura a 213 K . Afirman que la fase III es antiferroeléctrica, no polar y monoclinica. (Apéndice A).

Chhor y colaboradores (1989), realizan un estudio a bajas temperaturas mediante técnicas de Calorimetría y de dispersión Raman. Reportan una transición a 248 K y

la describen como de segundo orden. Observan que las rotaciones de los iones amonio y las traslaciones de los iones litio son las principales causantes de esta transición.

1.2.6 La Fase V

La fase V presente en una temperatura inferior a 28 K; es reportada por primera vez por Mitsui (1975) al realizar un estudio Difracción de *Rayos-X*, la reporta como una fase no polar con grupo espacial Cc y con un doblado en su celda $Z = 16$. Posteriores estudios han confirmado su existencia. Estudios *RMN*, Birrefringencia y Polarización Espontánea; son realizados por Aleksandrova (1978). Espectroscopía Infrarroja y Difracción de *Rayos-X*; por Simonson (1984). Raman y medidas Dieléctricas; por Gerbaux (1982) y Martins (1991). El mecanismo de la transición a 28 K es esencialmente gobernado por los movimientos en la reorientación de los grupos amonio.

1.2.7 Influencia de la Presión

Se han encontrado otras fases aplicando presión. Hildmann y colaboradores (1978) reportan la existencia de dos nuevas fases; denominandolas fases IV y V, las cuales existen sólo a presiones mayores de $4,5 \text{ Kbar}$ y 6 kbar . Estos autores muestran que el compuesto exhibe una estructura de tetraedros del tipo rómbico $Icmm$ parecida a Li_2SO_4 . Presentan un diagrama de fases realizando medidas dieléctricas por arriba de 7 Kbar . La fase I es estable arriba de 459 K. La fase II es ferroeléctrica entre 283 y 459 K y la fase III es ferroelástica bajo 283 K. Nakamura (1980) y Chekmasova (1977) reportan una nueva fase con una estructura monoclinica maclada al aplicar una presión de 700 Mpa .

Aleksandrova (1981) mediante un estudio por *RMN* variando la presión y modelizando los resultados teóricamente, muestra que la fase β -*LAS* a 483 K tiene el grupo espacial $Pnma$ la prefase α -*LAS* el $P6_3/mmc$. Encuentra una nueva fase aplicando una presión superior a 7 Kbars . denominándola fase δ . Lemos y colaboradores (1988) realizan un estudio de dispersión Raman variando la presión paulatinamente hasta alcanzar los 82 kbars , estudiando sólo el rango de frecuencias de 600 a 1200 cm^{-1} . Observan dos distintas fases; en un rango de presión menor a 13 kbars (*Fase β*) y arriba de 35 Kbars (*fase δ*), entre estos dos rangos observan un cambio cualitativo. Sus estudios siguieren una reorientación dinámica de los tetraedros SO_4 en este intervalo.

Bakkali (1997), Martínez-Sarrión y colaboradores (1998), realizan un amplio estudio utilizando Difracción de *Rayos-X*, Microscopía Electrónica, calorimetría, *ICPMAS* y *RMN*. Dopan la muestra β -*LAS* con cationes de elementos monovalentes (Rb^+ , K^+) y alternando el anión con Selenio. Reportan que en las aleaciones obtenidas se mantiene la simetría rómbica de la fase β -*LAS*; $P2_1cn$. (Apéndice A). Concluyen que

FASE	TEMPERATURA (K)		$a \text{ \AA}$	c	G.E.	
β	hasta 788 K	Piroeléctrico y piezoeléctrico	7.6270	9.8579	P31c	Trigonal
α	788 - 898 K	Superconductor iónico	5,77		Fm3m	Cúbico

Tabla 1.4: Diferentes fases y propiedades del $LiNaSO_4$.

la sustitución catiónica estabiliza la fase ferroeléctrica de la fase β -LAS. La sustitución aniónica modifica el rango de temperaturas de dicha fase. Gaafar y colaboradores (2000) efectúan un estudio dopando el LAS con Cs^+ y reportan un descenso en la temperatura de transición de alta temperatura cambiando de 458 K a 454.9 K al dopar con un 3% de Cs^+ .

1.3 El Sulfato de Litio y Sodio; $LiNaSO_4$

El sistema $Li_2SO_4 - Na_2SO_4$ es bastante atractivo ya que estos dos compuestos y su aleación intermedia a alta temperatura presentan superconductividad iónica [Lunden (1988), Secco (1986)]. El $LiNaSO_4$ (LNS) pertenece a la familia de compuestos del tipo $M'M'BX_4$. El principal interés en esta clase de cristales inorgánicos es que sufren transiciones a altas temperaturas asociadas con el incremento del desorden rotacional de los grupos aniónicos. En muchos casos esta conducta lleva a una movilidad reforzada de las especies catiónicas y que convierten a estos materiales en electrólitos sólidos o superconductores iónicos. La caracterización y descripción de este tipo de mecanismos es lo que ha ocasionado un gran polémica tanto en el aspecto teórico como experimental.

$LiNaSO_4$ presenta dos claras fases: a temperatura ambiente la llamada fase β que es piroeléctrica y piezoeléctrica y a alta temperatura; la fase α en la cual el cristal cambia bruscamente de simetría y volumen en un 8% y se transforma en un superconductor iónico. A baja temperatura el compuesto no muestra ningún cambio. la tabla 1.4 muestra las dos diferentes fases del compuesto.

La literatura reportada acerca de la mezcla de las sales: Li_2SO_4 y Na_2SO_4 es variada y los primeros estudios se remontan al siglo XVIII. Estos estudios consisten básicamente en investigaciones sobre los compuestos formados a partir de la mezcla de estas dos sales y H_2O . Mitscherlich (1843) obtiene un compuesto que no define completamente y al que atribuye la fórmula $Na_2SO_{4-x} Li_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Posteriormente Rammelsberg (1866) obtiene de esta mezcla una solución equimolar de sales simples. En la primera cristalización reporta cristales romboédricos de composición $Na_3Li(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y en la segunda reporta otra composición del tipo $Na_4Li_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ y en

Autor	Año			relación
Mitscherlich.	(1843)	c/a	=	0,89575
Rammelsberg	(1866)	c/a	=	0,89964
Scacchi	(1868)	c/a	=	0,89136
Traube	(1894)	c/a	=	0,90610
Johnsen	(1952)	c/a	=	0,89628
Nacken	(1907)	c/a	=	
Cavalca	(1907)	c/a	=	0,892497
Guedes	(1999)	c/a	=	0,895682

Tabla 1.5: Relación c/a para el compuesto $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ según diferentes autores.

la última cristalización cristales del tipo $\text{Na}_2\text{Li}_8(\text{SO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Scacchi(1868), Traube (1894) y Johnsen (1907); estudian cristalográficamente el compuesto $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La Tabla 1.5 muestra las diferentes relaciones de celda.

Scacchi (1867) reporta por primera vez la obtención en una solución acuosa del compuesto LiNaSO_4 a una temperatura entre 323 y 333 K. Wyruboff (1882, 1884) amplía el estudio de este compuesto investigando otras sales dobles del tipo $\text{LiM}'\text{SO}_4$; $M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ y contrariamente a la opinión de Scacchi sobre el compuesto de sodio, lo describe como un compuesto perteneciente a la misma serie isomorfa. Traube (1892, 1895) obtiene exitosamente el compuesto LiNaSO_4 a partir de una mezcla ácida conteniendo NaCl . Retgers (1894) propone que todas las soluciones sólidas están compuestas por dos tipos de sulfato: Anhidro o hidratado. Nacken (1907) efectuando medidas de calorimetría propone un diagrama de fases del sistema binario Li_2SO_4 - Na_2SO_4 .

Benrath (1921) reporta que el compuesto sufre un elevado incremento en la conductividad iónica a 853 K. Cavalca y Nardelli (1948, 1952) presentan un estudio del sistema ternario Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O utilizando para ello Difracción de Rayos-X a fin de determinar las constantes cristalográficas y el grupo espacial de dos compuestos obtenidos en la cristalización: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y LiNaSO_4 . Proponen el grupo espacial y los parámetros de celda para el compuesto intermedio LiNaSO_4 , (Apéndice A) además en su estudio reportan que contrariamente a lo propuesto por Wyruboff que este compuesto no es isomorfo con el LiKSO_4 .

Förland (1958) investiga mediante Difracción de Polvo (XPD) a 829 K. La fase que encuentra la denomina fase α . Utiliza pocas intensidades y reporta una estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC . No asigna ningún grupo espacial. En la tabla 1.6 se muestran las intensidades medidas en este estudio.

Schroeder y sus colaboradores en 1968 efectúan un estudio de calorimetría ATD del

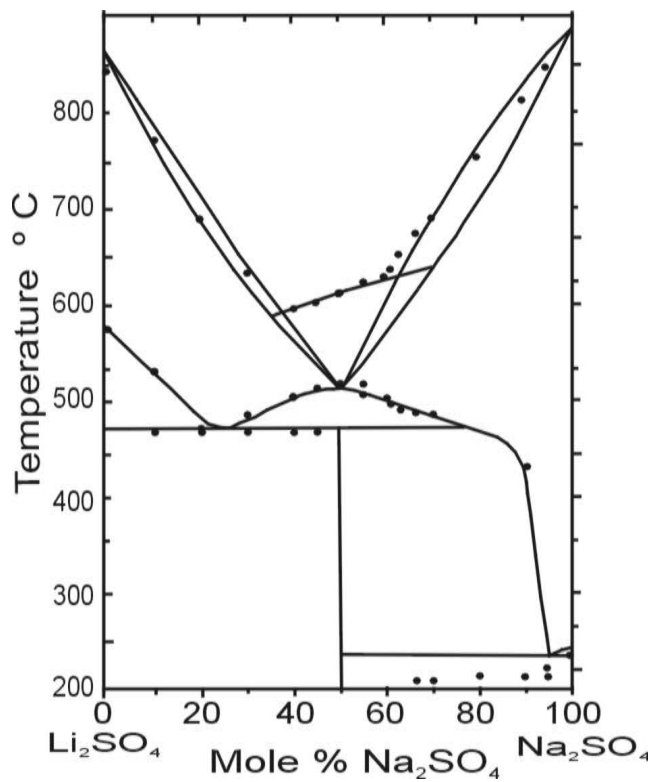


Figura 1.4: Diagrama publicado por Nacken del sistema Li_2SO_4 - Na_2SO_4 en 1907.

$2\theta(^{\circ})$	$\frac{1}{d^2} (\text{\AA}^{-2})$	intensidades relativas
21.75	0.0601	10
31.0	0.1202	2
38.2	0.1804	1

Tabla 1.6: Difractograma medido por Förland del LiNaSO_4 a 829 K, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$.

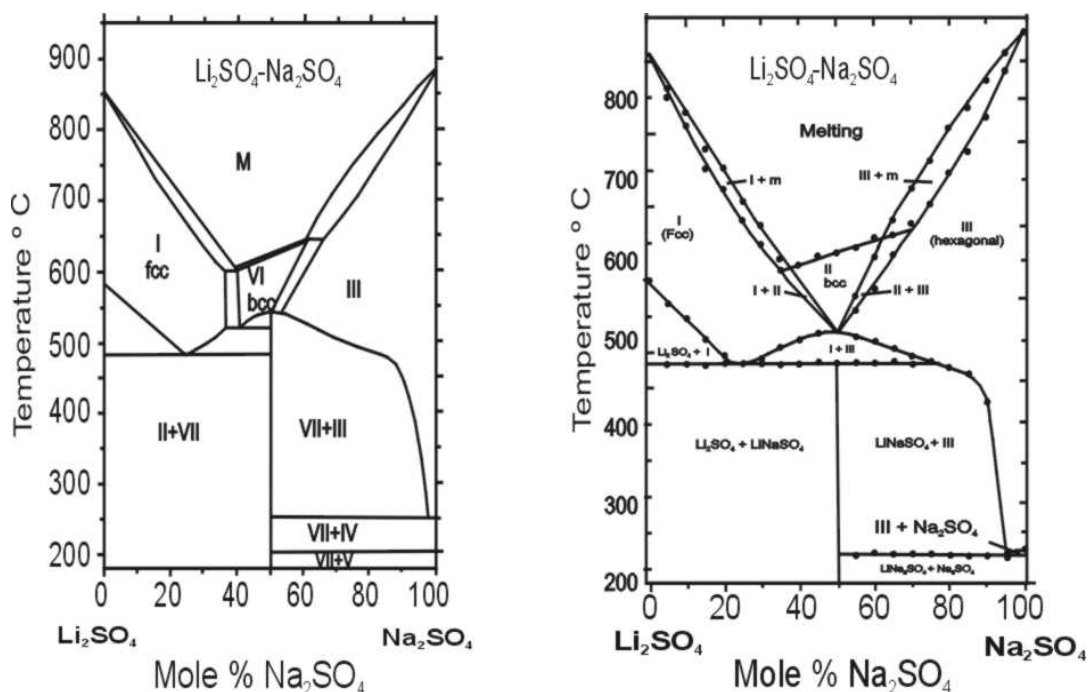


Figura 1.5: Diagramas del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ publicados por Schroeder en 1967 y en 1972.

sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y proponen una modificación del diagrama de fases publicado por Nacken. Posteriormente en 1972 vuelven a modificar el diagrama al ampliar su estudio a sistemas binarios combinando el Li_2SO_4 con Na_2SO_4 , Rb_2SO_4 y Cs_2SO_4 . Alternando para ello medidas de conductividad y *ATD*. Los dos diagramas que de este sistema se observan en la figura 1.5. En el último diagrama reportan nuevas transiciones al mejorar sus estudios en la región equimolar que es la que presenta mayor dificultad.

Morosin (1967) resuelve la estructura a temperatura ambiente. Llamada fase $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y lo reporta como trigonal con grupo espacial $P\bar{3}1c$ en concordancia con los estudios de Cavalca *et al.* (1952), (Apéndice A) reportando los parámetros de celda: $a = 7.6270$, $c = 9.8579$ Å. Lo describe formado por la alternación de tres tetraedros de LiO_4 y tres de SO_4 . Tres grupos SO_4 están localizados a lo largo del eje ternario en dos tipos de secuencias (figura 1.6) en el primer tipo a lo largo del eje $(0,0,z)$ todos los tetraedros SO_4 están orientados hacia arriba. En el segundo a lo largo del eje $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$. Los tetraedros se colocan ordenados hacia arriba y abajo. La unión de los tetraedros SO_4 y LiO_4 conduce a la formación de una estructura de canales en la que los átomos de Na^+ están ubicados dentro de estos y a su vez rodeados por un arreglo de ocho oxígenos formando un anti-prisma irregular.

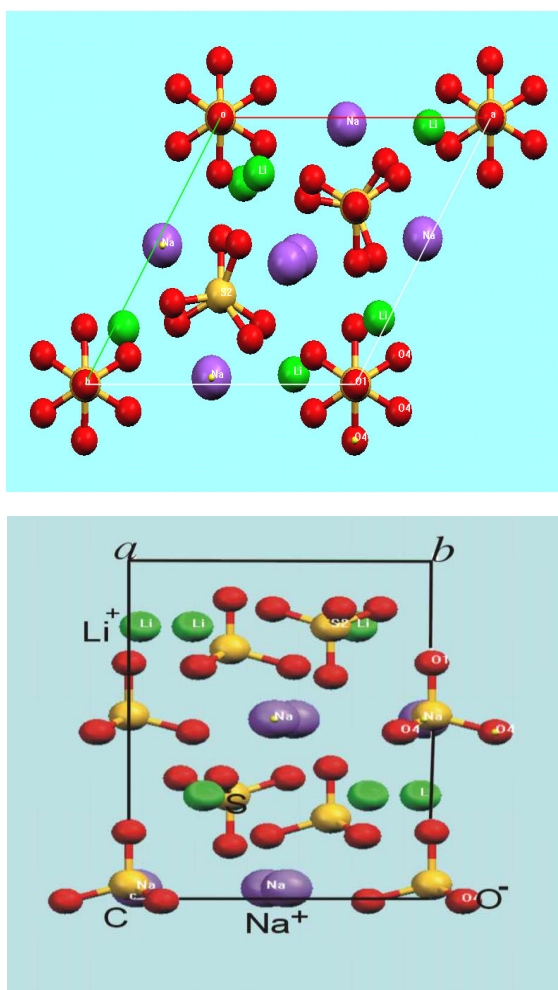


Figura 1.6: Proyección de la estructura $LiNaSO_4$ sobre el eje c y sobre el eje a .

Esta estructura propuesta por Morosin ha sido considerada por la mayoría de autores como la más acertada aunque diversos estudios muestren algunas contradicciones. Junke y colaboradores (1988) efectúan un estudio del compuesto por medio de *RMN* y encuentran incongruencias en el número de modos asignados. Los modos encontrados aproximadamente son el doble de los modos teóricos propuestos para el grupo espacial *P31c* y en conclusión sugirieron un cambio en la designación de grupo espacial propuesto por Morosin.

1.3.1 Conductividad Iónica.

Josefson y Kvist (1965) realizan medidas de Conductividad. En sus estudios demuestran claramente que los cationes Li^+ y Na^+ a alta temperatura se difunden a través de la red de una manera casi “líquida”, exhibiendo superconductividad iónica. La fase a alta temperatura: llamada fase α - LiNaSO_4 a 791 K, se caracteriza por que los grupos SO_4 sufren un desorden rotacional combinado con un elevado incremento en la conducción iónica y un considerable cambio en el volumen de la celda aproximadamente del 8%. En esta fase α , el compuesto se comporta igual que otros miembros de la familia que exhiben superconductividad iónica: Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiAgSO_4 y $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$.

El mecanismo de conducción ha sido objeto de una gran discusión. Se han propuesto dos tipos de mecanismos: el mecanismo “*Paddle-Wheel*” propuesto por Lundén (1988) en el que sugiere que el incremento en la movilidad catiónica están fuertemente acoplada a la rotación translacional de los grupos estáticos SO_4 . El segundo llamado mecanismo de “*Percolation*” propuesto por Gondusharma y Secco (1986), el cual describe que el mecanismo que origina el movimiento catiónico está gobernado simplemente por la actividad térmica ocasionada por el incremento del volumen de la red en la temperatura de transición. Son muchos los estudios por determinar si el movimiento del cationes esta relacionado con el movimiento rotatorio del los tetraedros SO_4 . Estudios de Reverse Monte Carlo (*RMC*), Simulations of neutron powder data: (*SNPD*); Karlsson (1995). Molecular Dynamics Simulations *MDS*; Ferrairo (1995). Según estos últimos estudios de dinámica molecular, el mecanismos de conducción iónica en este compuesto es una combinación de ambos modelos y ambos modelos son congruentes con los resultados.

Modelo de conducción ”*Paddle -Wheel*” propuesto por Nilsson (1980) y percolation, propuesto por Lundén (1988).

Aunque un gran número de estudios se han realizado en las fases a temperatura ambiente y a alta temperatura, la naturaleza de la fase de transición a 788 K permanece

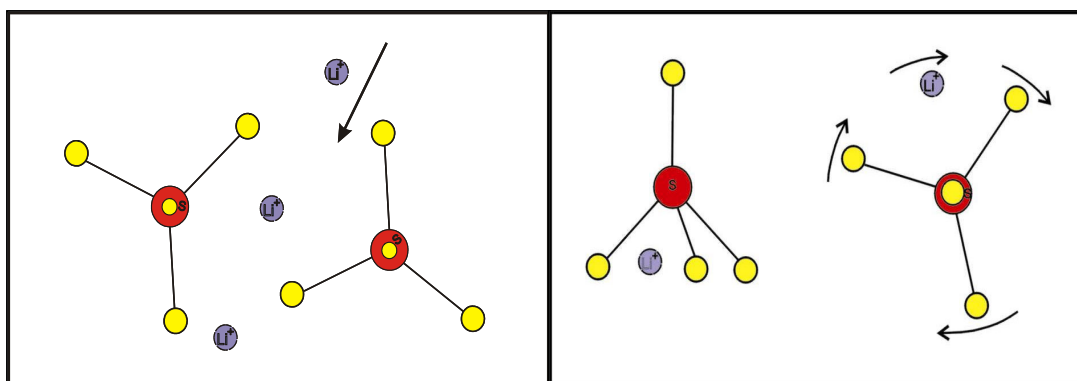


Figura 1.7: Modelo de conducción "Paddle-Wheel" propuesto por Nilsson (1980) y percolation, propuesto por Lundén (1988).

aún incierta. Nombraremos en general los estudios más significativos efectuados sobre este compuesto:

Dispersión Raman: Teeters (1982), Börjesson (1985), Frech (1984), Gamini (1995), Mendes-Filho (1999), *Difracción Rayos-X:* Förland (1958), Morosin (1967), *NMR:* Junke (1988), Massiot (1990), Kanashiro (1994), *Difracción de Neutrones:* Karlsson (1995), Nilsson (1989), *Presión (PIA):* Sakuntala (2000), *Conductividad iónica:* Benrath (1921), Kvist (1968), Lunden (1988), Mellander (1990), Sahaya (1993), Secco (1994), Tärneberg (1996), Choi (1998), Bagdassarov (2001), *Medidas Eléctricas:* Rama (1996), *Expansión térmica:* Freiheit (2001), *Propiedades Termodinámicas:* Dessureault (1990), *Crecimiento Cristalino:* Pina (1995), *Modelización Molecular:* Ferrairo (1995), *Difusión iónica:* a 823 K por Suleiman (1997) y Tärnerberg (1996).

1.4 Sulfato de Litio y Sulfato de Sodio.

1.4.1 El Sulfato de Litio

A alta temperatura el Li_2SO_4 sufre una fase de transición a 851 K. Förland (1957) le denomina *fase- α* y determina la estructura a 873 K. La estructura de esta fase fue también determinada a otras temperaturas; 908 K por Nilsson (1980) y a 883 K por Karlsson (1995). Suleiman (1997) en sus estudios coincide con esta temperatura de transición. Mientras que para la fase a baja temperatura su estructura fue determinada a temperatura ambiente por Alcock (1973) llamada *fase- β* . En otros estudios, Suleiman (1997) ha efectuado estudios térmicos y de difusión iónica. Mellander (1985) de conductividad eléctrica. Tärneberg (1996) de difusión iónica. En todos ellos se confirma que el Li_2SO_4 en la *fase- α* de alta temperatura es un superconductor iónico.

1.4.2 El Sulfato de Sodio

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) sufre cuatro transiciones de fase en un rango de temperatura entre 293-700 K. La literatura al respecto ha reportado cinco fases que en orden de decrecimiento de temperaturas son llamadas *I*, *II*, *III*, *IV* y *V* respectivamente. Las temperaturas de transición son 506, 498, 493 y 483 K en un proceso de enfriamiento de acuerdo con los resultados de Análisis Térmico y de medidas de Conductividad Eléctrica efectuados por: Kracek (1929), Eysel (1973), Murray (1978), Davies (1975) y Cody (1981). La fase *IV* (entre 493 K - 483 K) no es observada por medio de Difracción de *Rayos-X*. La estructura de la fase *I* ha sido determinada a 696 K por Naruse (1987), a 693 K por Rasmussen (1996) y a 543 K por Eysel (1985). Rasmussen (1996) también ha determinado las fases *II* y *III* a 493 K y 463 K. Por último la fase *V* a 293 K ha sido determinada por Nord (1973) y Rasmussen (1996).

1.4.3 Aleaciones del Sistema Li_2SO_4 - Na_2SO_4 .

El sulfato de litio (Li_2SO_4) forma una fase monoclinica de baja conductividad, Sufre una transición a 846 K bajo esta temperatura es monoclinico con grupo espacial $P2_1/a$ y parámetros de celda: $a = 8.2390(8)$, $b = 4.9536(7)$ $c = 8.47$ $\beta = 107.98(2)$ a temperatura ambiente. A alta temperatura, a 883 K presenta una alta movilidad iónica debido al incremento en el volumen y a la gran movilidad de los iones de litio. La fase de transición implica cambio en el volumen de la celda de un 4.5%.

El sulfato de sodio es hexagonal entre el punto de fusión 877 K y 513 K. En 1956 Khlapova, Evseeva, y Cook y sus colaboradores detectaron entre 843 K y 873 una transición de segundo orden la cual se caracteriza por un cambio en los parámetros de red de la celda hexagonal. Los estudios realizados por Kracek et al. muestran ampliamente el polimorfismo en el sulfato de sodio. Los parámetros de celda de estos compuestos se muestran en el apéndice A.

Capítulo 2

Estudio de los Cristales Mixtos del Tipo LiMSO_4 con $M = \text{K}^+$, NH_4^+ y Na^+

2.1 Introducción

El método de trabajo que se ha seguido para este estudio ha sido primero caracterizar los productos extremos y después preparar a partir de ellos los cristales mixtos. En el caso que se observará una fase intermedia, se ha procedido a efectuar su caracterización como si esta fuera una fase pura.

2.2 Caracterización del LiKSO_4

El LiKSO_4 se ha caracterizado por medio de Difracción de Rayos-X, Análisis Térmico *ATD* y *TG* en un rango de temperaturas entre 123-975 K. Los resultados se presentan en el apéndice 2. Hemos detectado claramente cinco transiciones de fase en este intervalo de temperatura; cuatro de ellas habían sido reportadas anteriormente. Se observa una nueva fase de transición a 226 K en el proceso de enfriamiento y a 268 K en el de calentamiento, mostrando una histéresis de 42 K. La nueva fase se ha caracterizado mediante Difracción de Rayos-X sobre monocristal, determinándose su estructura. Con este resultado la Tabla 1.1 del capítulo anterior cambiaría a la forma como se muestra en la Tabla 2.1.

Las estrictas condiciones consideradas para la cristalización del material nos permitió obtener cristales sin maclas y sin mezclas de varias fases, así como cristales de

IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I	FASE	
20/30	60	80	135	165	172 (190)	201 (242)	708	943	Fusión	T(K)
Cmc2 ₁ Cc			P2 ₁ Cc INC	Cmc2 ₁	P31c P6 ₃ mc Cmc2 ₁ Cc Cmnc	P6 ₃ P2 ₁ P31c	Pnma Pna2 ₁ Pmcn P6 ₃ mc INC	P6 ₃ /mnc	Grupo Espacial Asignado	
				I	II	III	IV	V	VI	Fase
			123 (150)	186 (190)	200 (251)	226 (268)	707	937	Fusión	T(K)
			Cmc2 ₁	P31c	P6 ₃ mc	P6 ₃	P2 ₁ cn	P6 ₃ /mnc	Grupo espacial	
			Ferroléctrico Ferrolástico	Ferroléctrico	Ferroléctrico	Piroeléctrico Ferroléctrico	Paraeléctrico Ferrolástico	Propiedad		

Tabla 2.1: Comparación con las transiciones obtenidas y las reportadas en la literatura. Los valores entre paréntesis indican el proceso de calentamiento. La nueva fase de transición es a 226/(268). Resultados a partir de la literatura** y este trabajo*.

grandes dimensiones (Figura 2.1). La obtención del cristal sin maclas nos permitió comprobar que el grupo espacial de la fase a temperatura ambiente era $P6_3$ con lo que no son correctas las asignaciones de algunos autores de los grupos espaciales $P2_1$ ó $P31c$.

Respecto la controversia de la denominada Fase IV, parece que los diferentes autores la confundieron con una nueva fase o la denominada Fase V. Respecto a la de la Fase II nuestro análisis fue con realizado con técnicas $1-D$, por ello no podemos discutir las posibles asignaciones de una fase de varios dominios o incluso quienes consideran que esta es una fase incommensurable. Se consigue un mejor afinamiento de la estructura a partir de difracción de polvo considerando el grupo no centrosimétrico.

Las que se denominan en la publicación fases I y III presentan un desorden atómico. Razones termodinámicas no nos permiten considerar a estas dos fases como fases desordenadas si no que las consideramos como formadas por dos dominios. Esta consideración concuerda con los resultados espectroscópicos que permiten determinar la simetría local y que para estas fases se determina que es Cc y $P6_3$, respectivamente, lo cual puede explicar el por qué la fase III no es detectada por técnicas espectroscópicas. Esta consideración y los cambios estructurales observados hacen concluir que todas las transiciones son del tipo displacivo.



Figura 2.1: Cristal del LiKSO_4 obtenido a partir de crecimiento en solución a 333 K.

2.3 La Caracterización del LiNH_4SO_4 .

El estudio del LiNH_4SO_4 se realizó por medio de difracción de rayos-X, Dispersión Raman y análisis térmico. Se trabajó en el rango de temperaturas de 298-600 K. La cristalización de la Fase β - LiNH_4SO_4 se realizó a 333 K mezclando estequiométricamente en solución acuosa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con una relación molar entre ellos de 1.5 : 1. Los análisis por difracción de polvo cristalino y de monocristal muestran que siempre hemos obtenido la denominada fase β . Nunca hemos trabajado con la denominada fase α . En las cristalizaciones es común encontrar cristales de ambas fases cuando se trabaja con temperaturas inferiores a 323 K, a pesar de ello se observa claramente la diferencia morfológica entre ambas fases. En la figura 2.2 se muestra un ejemplo de cristal obtenido de la fase β - LiNH_4SO_4 . Las figuras 2.4 y 2.5 muestra las diferentes fases del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y β - LiNH_4SO_4 . En el intervalo de temperatura trabajado se han detectado dos transiciones a 335 K y 461 K y hemos detectado que su existencia depende directamente de la velocidad del proceso. La transición a 335 K se reporta por primera vez y sólo se ha observado si la velocidad de calentamiento en el calorímetro *DSC* es de 5 K min^{-1} . En la Figura 2.3 se observa el termograma *DSC* a dos diferentes velocidades. La segunda transición (460 K) es independiente de la velocidad de calentamiento. Este fenómeno observado por *DSC* se repitió y comprobó mediante Difractometría de monocristal, observándose también que los dos procesos diferentes dependen de la velocidad de calentamiento del proceso. Esta nueva transición consiste en una rotación de 41° de ión del sulfato alrededor del enlace de *S-O*. Esta nueva Fase es parecida a la fase enantiomórfica de la fase de temperatura ambiente. Se siguió también por Difractometría de monocristal el proceso de la transición con la coexistencia de las dos fases.



Figura 2.2: Cristal de la fase $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$.

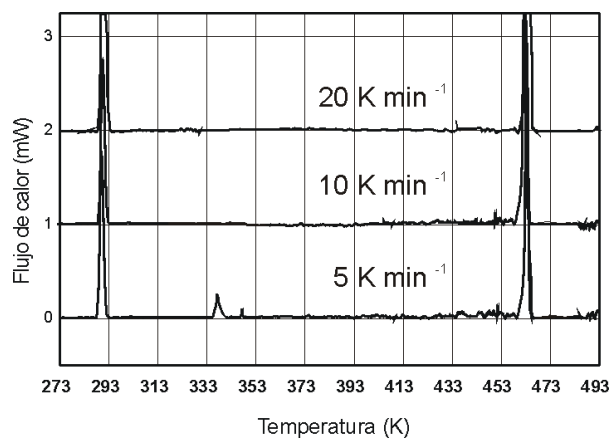


Figura 2.3: Termograma DSC del compuesto $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ a dos diferentes velocidades de calentamiento (5 K min^{-1} y a 10 K min^{-1}).

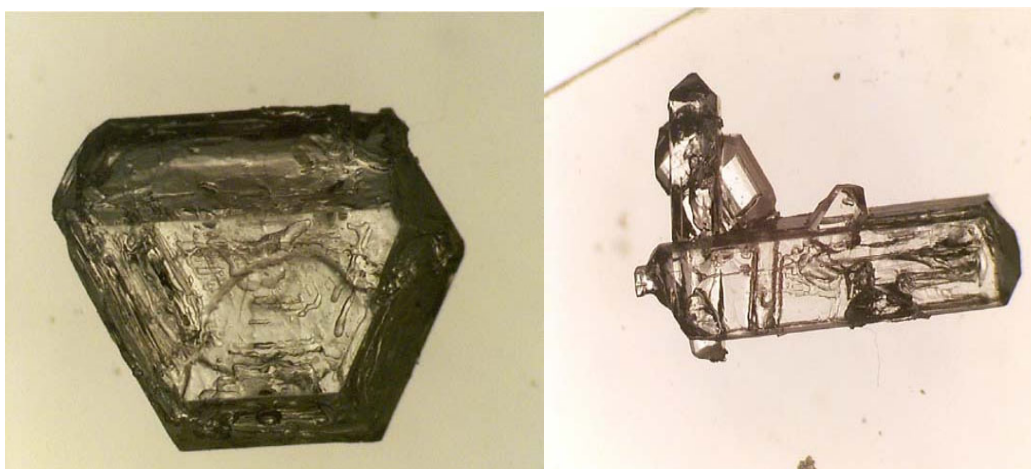


Figura 2.4: Morfología de las llamadas fases α - LiNH_4SO_4 y β - LiNH_4SO_4 .

El segundo punto conflictivo fue la estructura de la fase I. Se resolvieron las estructuras de alta temperatura por métodos directos utilizando los dos grupos espaciales: $P2_1nb$ y $Pmnb$. La posición para todos los átomos exceptuando el hidrógeno fue obtenida utilizando el grupo espacial $P2_1nb$. Se hicieron los afinamientos de estas estructuras con ambos grupos espaciales, usando en el grupo centrosimétrico las posiciones promedio obtenidas con el grupo no-centrosimétrico y asumiendo que los átomos de hidrógeno y oxígeno están desordenados. Los resultados obtenidos con el grupo $Pmnb$ concuerdan con la redeterminación realizada por Itoh *et al.* (1981). Pero la comparación de los valores de los coeficientes de agitación térmica sugiere que la estructura correcta es la no centrosimétrica. Este resultado podría parecer que es contradictorio con el hecho de que esta fase a alta temperatura es paraeléctrica, pero un cálculo de la polarización espontánea a partir de la estructura obtenida y utilizando un modelo iónico se encuentra que la polarización espontánea se anula para la fase de alta temperatura.

2.4 La Caracterización del LiNaSO_4 . Estudio del Sistema Li_2SO_4 - Na_2SO_4

Cuando se inició el proceso de preparación del LiNaSO_4 se observó un desplazamiento de los picos de los difractogramas de polvo, que dependía de las condiciones en que se efectuaba la preparación y que sugería la posibilidad de existencia de una aleación entorno a la composición del LiNaSO_4 . Cuando se analizó el diagrama de fase que se encontraba en la bibliografía (Schroeder, Kvist y Ljungmark, 1972) se observó que

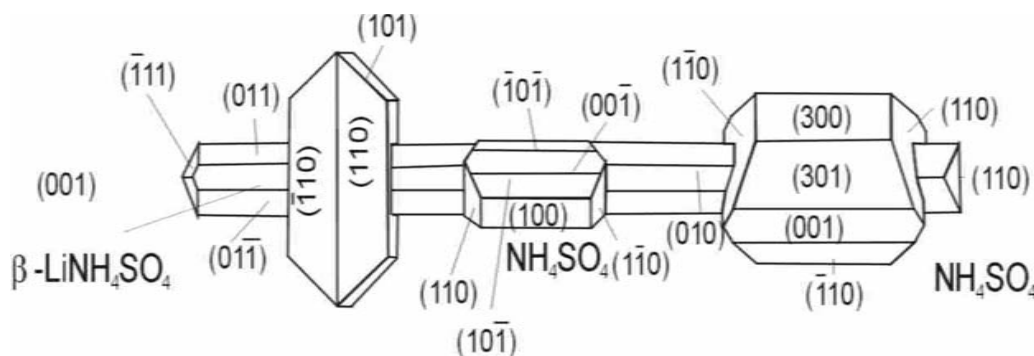


Figura 2.5: Morfología de los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y la fase $\beta - \text{LiNH}_4\text{SO}_4$.

la curva de equilibrio de la reacción $\beta\text{-LiNaSO}_4 + \text{I-Na}_2\text{SO}_4 = \text{I-Na}_2\text{SO}_4$ tenía una forma poco usual. Por ello se procedió a redeterminar y a elaborar el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$. La caracterización estructural del LiNaSO_4 se efectuó por Difracción de Rayos-X, Análisis Térmico y Dispersión Raman.

Entre los resultados más interesantes del estudio del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ podemos mencionar: la determinación estructural del LiNaSO_4 que muestra claramente que los cristales obtenidos a partir de una solución acuosa normalmente están maclados. La Figura 2.6 muestra la morfología de estos cristales. Por otra parte, las coordenadas atómicas que se obtenían estaban relacionadas directamente con las publicadas en el trabajo de Morosin y Smith (1967) por la rotación de un eje binario paralelo al eje c . De este resultado se pueden obtener claramente dos conclusiones: o que la estructura de Morosin y la nuestra corresponden a dos fases diferentes o que la quiralidad de la estructura fue mal definida y por ello si cambiamos ésta, sus coordenadas corresponden al segundo individuo de la macla de nuestro cristal, ya que la ley de macla que nosotros hemos encontrado es un plano m perpendicular a al eje c . Nosotros hemos elegido esta segunda opción como resultado. Por otra parte, la observación de un cristal maclado concuerda con los resultados obtenidos por Junke (1987) quien mediante estudios de NMR, detecta que el LiNaSO_4 presenta el doble de modos que los que le corresponderían a la simetría $P31c$ (12 en lugar de 6).

Es importante mencionar que la resolución estructural nos ha permitido identificar todos los picos que presenta este compuesto por medio de dispersión Raman y compararlos con aquellos que presenta el Li_2SO_4 y el Na_2SO_4 .

El diagrama de fase se elaboró a partir de mezclas en diferentes composiciones de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4 que fueron analizadas por Análisis Térmico y por Termofractometría de Rayos-X. El proceso por Análisis Térmico era un calentamiento hasta la fusión, seguido por el análisis durante el proceso de enfriamiento.

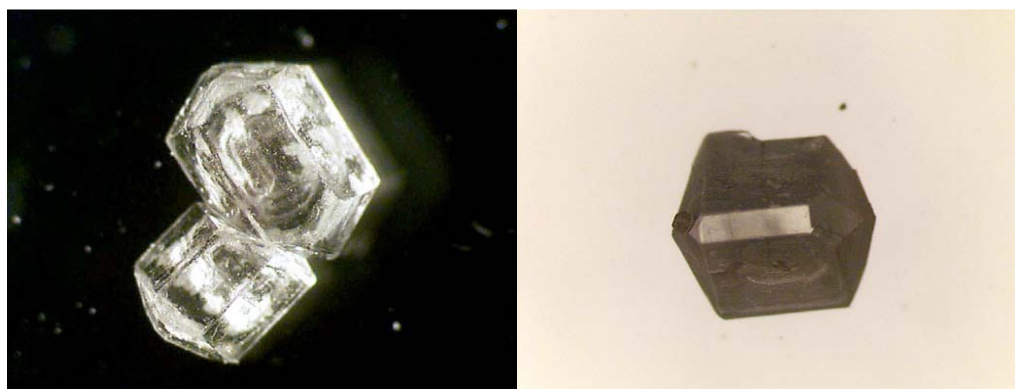


Figura 2.6: Morfología y cristales maclados del LiNaSO_4 .

Se trabajó con la fase hidratada de sulfato de litio, ya que el análisis de la pérdida de agua en el proceso de calentamiento permitía conocer la relación molar del Li_2SO_4 con respecto al Na_2SO_4 . Las composiciones con las que se trabajó se muestran en la Tabla 2.2. Por termodifractometría se efectuaron dos procesos, el primero se calentó hasta la fusión, analizándose a diferentes temperaturas en el proceso de enfriamiento y se repitió el proceso llegando a la fase única de alta temperatura. El motivo fue reducir los desplazamientos de la muestra cuando llegaba a la fusión y facilitar la interpretación de los difractogramas. El diagrama de fase se elaboró con los resultados obtenidos durante el proceso de enfriamiento y con una velocidad de enfriamiento de 10 K min^{-1} .

Fracción Molar de Na^+	Li^+	Peso total inicial de la muestra (Grs)
1.000	0.000	0.0864
0.987	0.013	0.0846
0.958	0.042	0.0857
0.921	0.079	0.0865
0.899	0.101	0.0870
0.783	0.217	0.0894
0.678	0.322	0.0814
0.636	0.364	0.0827
0.529	0.471	0.0827
0.465	0.535	0.0832
0.456	0.544	0.0832
0.441	0.559	0.0861
0.412	0.588	0.0861
0.406	0.594	0.0897
0.398	0.602	0.0881
0.395	0.605	0.0867
0.383	0.617	0.0867
0.373	0.627	0.0867
0.348	0.652	0.0867
0.327	0.673	0.0882
0.274	0.726	0.0825
0.208	0.792	0.0858
0.100	0.900	0.0833
0.000	1.000	0.0846

Tabla 2.2: Composición y peso de las aleaciones utilizadas para las medidas de TG y ATD

2.5 Estudio del Sistema LiKSO_4 - LiNH_4SO_4

La preparación de los cristales mixtos de estos compuestos presenta varios obstáculos ya que el LiNH_4SO_4 descompone en el momento que funde (601 K), ello impide la obtención de estas aleaciones por el método de fusión. Si se preparan por el método clásico a partir de disolución acuosa, la dificultad principal radica en la diferente solubilidad del LiKSO_4 y del LiNH_4SO_4 , siendo menos soluble el primero. Otra contrariedad es aquella típica del método de disolución, especialmente el de los gradientes de concentración en la solución. Todo ello provoca serias dificultades en la elaboración del diagrama de fases y a partir de los resultados obtenidos se observa casi siempre cierta tendencia a cristalizar compuestos con mayor riqueza de K^+ a causa de su menor solubilidad respecto al LiNH_4SO_4 .

La cristalización de las sales dobles se efectuó por evaporación lenta en solución acuosa a 333 K. Mezclando diferentes proporciones de LiNH_4SO_4 y LiKSO_4 . Las mezcla de diferentes proporciones nos permitió encontrar dos diferentes tipos de cristales mixtos. Al mezclar un 90% de LiNH_4SO_4 y un 10 % de LiKSO_4 se obtuvieron dos

Peso en gr de Na_2SO_4	Peso en gr Li_2SO_4	Peso total ATD	Medidas por Difracción de Rayos-X (°C)	Tiempo
Na = 0	Li = 1	0.0846 g	25-200-240-350-800-(950 NM)-800-300-190-25	12 hrs
Na = 0.1	Li = 0.9	0.0833 g		
Na = 0.2	Li = 0.8	0.0858 g		
Na = 0.3	Li = 0.7	0.0825 g	25-(750NM)-600-500-400-25	5 hrs
Na = 0.4	Li = 0.6	0.0882 g	25-(650 NM)-575-500-458-430-25	7,35 hrs
Na = 0.35	Li = 0.65	0.0867 g		
Na = 0.45	Li = 0.55	0.0881 g		
Na = 0.5	Li = 0.5	0.0897g	25-(650 NM)-550-500-466-435-25	7,35 hrs
Na = 0.6	Li = 0.4	0.0861 g	25-(650 NM)-575-510-475-25	9 hrs
Na = 0.615	Li = 0.385	0.0832 g		
Na = 0.65	Li = 0.35	0.0827 g		
Na = 0.7	Li = 0.3	0.0814 g		
Na = 0.8	Li = 0.2	0.0894 g	25-(800 NM)-710-640-500-400-260-160-25	10 hrs
Na = 0.9	Li = 0.1	0.0870 g		
Na = 0.925	Li = 0.75	0.0865 g		
Na = 0.95	Li = 0.5	0.0857 g	25-(900 NM)-800-725-360-260-180-25	9 hrs
Na = 0.975	Li = 0.25	0.0846 g		
Na = 1	Li = 0	0.0864 g	25-200-240-350-800-(950NM)-800-300-190-25	12 hrs

Tabla 2.3: Aleaciones del sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 . Medidas hechas por Difracción de Rayos-X en muestras de polvo.

tipos de compuestos : El cristal mixto $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ con $x < 0.94$ y el compuesto $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$. La Figura 2.7 nos muestra estos dos tipos de cristales.

Según la proporción de K^+ y NH_4^+ en la solución se obtuvieron tres fases diferentes del cristal mixto $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ las cuales hemos caracterizado por medio de difracción de monocristal. Una de ellas es la enantiomérica de la fase III del LiKSO_4 a temperatura ambiente $P6_3$, otra es la fase III' que se había encontrado por primera vez en la caracterización del LiKSO_4 y la tercera es la fase III isoestructural a la fase estable a temperatura ambiente del LiKSO_4 . El análisis térmico de esta última demostró que presenta las mismas transiciones de fase que el compuesto puro LiKSO_4 con pequeñas variaciones en la temperatura de transición. Si se compara el espectro de dispersión Raman a temperatura ambiente de $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0,06}\text{K}_{0,94}\text{SO}_4$ con el de LiNH_4SO_4 se observa que las diferencias más importantes se manifiestan en los modos externos de vibración y en los modos internos $\nu_4^{\text{SO}_4}$ y $\nu_3^{\text{SO}_4}$.

La nueva fase $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ posee el mismo grupo espacial que el LiKSO_4 pero su parámetro a es prácticamente tres veces el parámetro a del LiKSO_4 . Al ser la estructura hexagonal indica que los tetraedros SO_4^{2-} y LiO_4^{2-} no sólo están orientados en la dirección $[001]$ si no que también están orientados todos en la misma dirección. Los iones K^+ y NH_4^+ ocupan las cavidades dejadas por la red tridimensional de los tetraedros, existiendo en el cristal cavidades exclusivamente ocupadas por el ión K^+

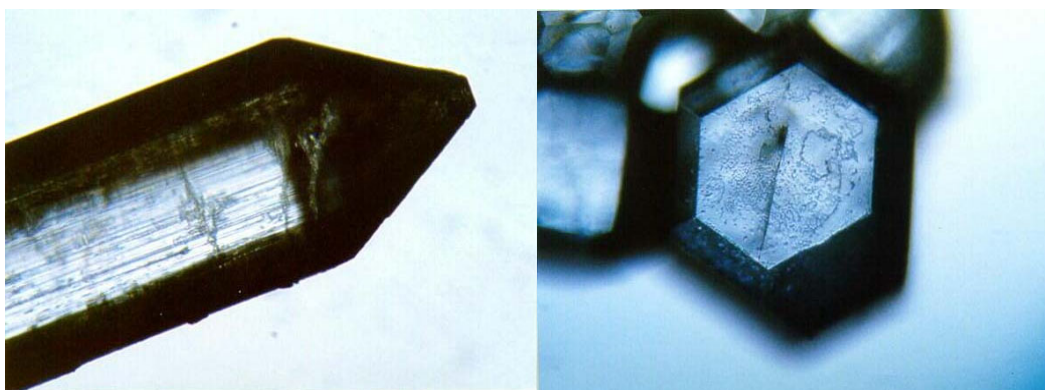


Figura 2.7: Cristales mixtos del sistema $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$. En la Figura (b) se muestra una estructura hexagonal de esta aleación morfológicamente parecida a la fase III del LiKSO_4 .

y otras ocupadas aleatoriamente por ambos iones: K^+ y NH_4^+ . Mediante el Análisis Térmico hemos encontrado que este compuesto presenta una transición a 473 K. La fase de alta temperatura continua siendo hexagonal y con el mismo grupo espacial $P6_3/mmc$ que la fase I del LiKSO_4 y con el parámetro a aproximadamente dos veces al del LiKSO_4 . Este cambio de periodicidad nos muestra que hay un cambio en la distribución de los iones NH_4^+ y K^+ , por ello hemos clasificado a esta transición como del tipo Martensítico. No se ha conseguido obtener la reversibilidad de la transición.

Por dispersión Raman se observa un descenso de los modos externos lo que sugiere una estructura más abierta y menos compacta. Ello viene confirmado por la variación de los modos de vibración del amonio y la aparición de amplios máximos que representan nuevos modos de $\nu^{\text{SO}_4^{2-}}$.

2.6 Estudio del Sistema LiNaSO_4 - LiNH_4SO_4

Este tipo de aleaciones al igual que en el caso anterior, no puede determinarse su diagrama de fase por la descomposición que sufre el LiNH_4SO_4 al momento de fundir. Por ello sólo se han efectuado diferentes cristalizaciones en solución acuosa a 333 K con diferentes proporciones de LiNaSO_4 y LiNH_4SO_4 . Todas ellas han dado una desmezcla de las dos fases, sin la presencia de aleaciones. Tampoco se ha conseguido cristalizar una fase intermedia.

2.7 Estudio del Sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4

Se reserva el siguiente capítulo para este estudio.

Capítulo 3

Estudio del Sistema LiNaSO_4 – LiKSO_4

3.1 Introducción

La formación de aleaciones a partir de sales dobles es generalmente un motivo de gran interés al considerar que se puede formar un nuevo compuesto con características y propiedades intermedias entre los compuestos iniciales o directamente con nuevas propiedades. Como hemos descrito los sulfatos dobles de la familia LiMSO_4 ($M = \text{Li}^+$, NH_4^+ , K^+ , Na^+) ha sido asunto de numerosas investigaciones ya que estas presentan propiedades físicas muy interesantes y muestran ordenaciones estructurales diferentes, además, estos materiales presentan una gran variedad de transiciones de fases estructurales.

La conductibilidad superiónica mostrada a altas temperaturas en cristales ferroeléctricos de cationes pequeños tales como: Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , LiNaSO_4 , está asociada directamente con la rotación del tetraedro SO_4 y con un cambio considerable en el volumen de la celda. (Lunden 1995, Ferrairo 1995).

El LiKSO_4 presenta una gran movilidad a altas temperaturas, pero esta no es lo suficiente como para considerarlo como un cristal superiónico (Pimienta 1989). La estructura a temperatura ambiente del LiKSO_4 muestra una simetría hexagonal con grupo espacial $P6_3$ con $Z=2$. El LiKSO_4 presenta unos tetraedros entorno al azufre con las cuatro distancias $S-O$ iguales.

En contraposición, el LiNaSO_4 a temperatura ambiente cristaliza con una estructura trigonal, con grupo espacial $P31c$. En este cristal se ha observado que los poliedros que forman los átomos de oxígenos entorno al ión de metal alcalino no son regulares. El poliedro del ión del litio se contrae a lo largo de uno de los tres ejes $\bar{4}$ del tetraedro. (Mata 2002), mientras que las distancias $S-O$ dependen del papel que desempeña cada

átomo de oxígeno en la estructura. Este compuesto además sufre una transición de fase a 791 K la cual está acompañada por un considerable aumento de conductibilidad eléctrica por un factor de 10^3 . Este sulfato está perfectamente considerado como un conductor superiónico, y su fase (α) a alta temperatura pertenece a la clase de materiales inorgánicos rotadores. La fase a temperatura ambiente (β) es piezoeléctrica y piroeléctrica.

La posibilidad de la formación de una estructura intermedia de triple catión entre estos dos compuestos LiKSO_4 y LiNaSO_4 fue sugerida por Lepeshkov et al, (1958). Al investigar la solubilidad del sistema cuaternario Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O . Posteriormente reportan en 1961 la formación de un nuevo compuesto en este sistema al cristalizar a temperaturas más altas que ambiente: 323 K y 373 K. Los cristales obtenidos los describe morfológicamente en forma de largos prismas transparentes y hexagonales alargados a lo largo del eje a . Reportan que la mejor condición de cristalización para estos compuestos es a altas temperaturas y sugiere la temperatura de crecimiento en solución de 359 K como la óptima para la obtención de cristales del tipo $\text{Li}_2\text{NaK}(\text{SO}_4)_2$.

Moreira (1995) describe que todos los cristales mixtos del tipo $\text{LiK}_{1-x}\text{M}_x\text{SO}_4$ ($x < 0.5$), dónde M es un ión alcalino, exhiben una transición de fase reconstructiva a alta temperatura, acompañada por un considerable incremento de la conductibilidad eléctrica.

Para el compuesto $\text{LiK}_{0.9}\text{Na}_{0.10}\text{SO}_4$ Pimienta (1991) reporta la existencia de una transición de fase a 472 K. Pero un anterior estudio de medidas de conductividad y DTA efectuado por Liang (1988) no muestra esta transición. Este último autor elaboró el diagrama de fases del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4 , que se muestra en la Figura 3.1

Este diagrama presenta algunas incongruencias. Por una lado, se incluyen zonas con algunas transformaciones que el mismo autor reconoce que no han sido observadas por técnicas de análisis térmico y por otra parte la zona de estabilidad de la mezcla de fases $\gamma' + \beta'$ no es consecuente con las fases de las zonas vecinas.

El objetivo del presente trabajo es redeterminar el diagrama del compuesto $\text{LiK}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ y de esclarecer algunas de las incoherencias observadas en la bibliografía.

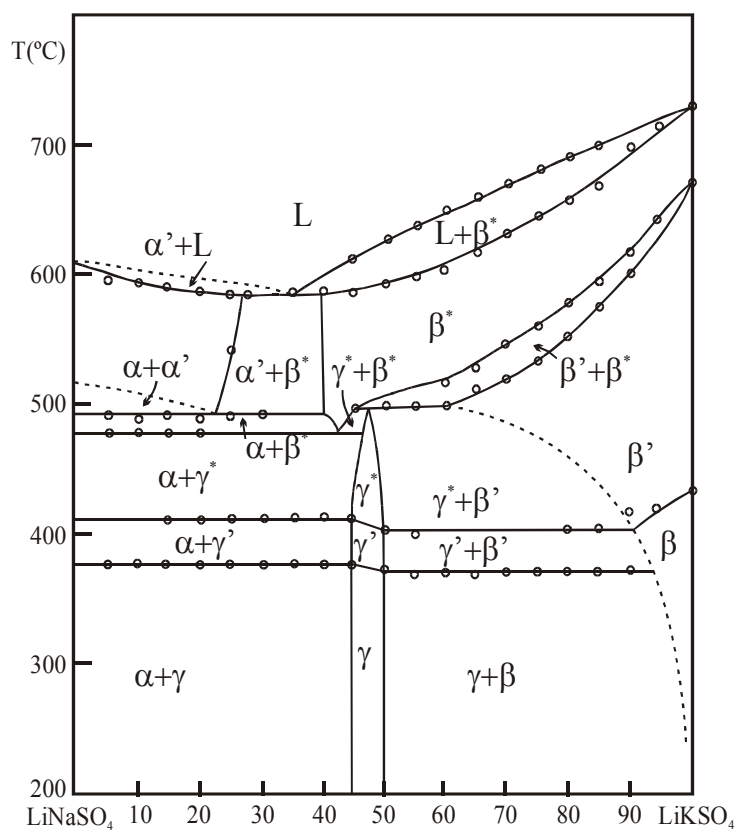


Figura 3.1: Diagrama fases del sistema LiKSO_4 - LiNaSO_4 propuesto por Liang (1988).

3.2 Experimental

3.2.1 Síntesis y Cristalización de las Diferentes Sales Dobles (Aleaciones).

Diferentes procesos de cristalización y precipitación se han utilizado para obtener los diferentes compuestos del sistema.

Se han preparado dos tipos de cristales puros; los de LiKSO_4 y los de LiNaSO_4 . Además se han fabricado las aleaciones del compuesto intermedio $\text{Li}_2(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{SO}_4$. El método de cristalización para todos estos monocristales. El crecimiento en solución por evaporación lenta. Dicho crecimiento lo hemos realizado dentro de un recipiente en un baño termostataado y controlando la temperatura entre 313 K y 360 K con ayuda de un regulador de temperatura marca “**Digiterm, S-542**”. Hemos partido de una solución acuosa sobresaturada mezclando sales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y K_2SO_4 para el LiKSO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con Na_2SO_4 para el LiNaSO_4 en relaciones molares.

Todas las cristalizaciones se han comprobado por Difracción de Rayos-X en muestras pulverulentas. En todas las cristalizaciones se ha comprobado la obtención de las aleaciones deseadas al compararlas con las fichas *PDF*: 77-2473; para el Litio Sodio Potasio Sulfato. 44-0402 y 44-0403; γ -Litio Potasio Sodio Sulfato. 81-0041 y 15-871 para el Litio Potasio Sulfato LiKSO_4 , 79-2437 y 79-2436 para el Litio Sodio Sulfato; LiNaSO_4 .

Se han disuelto mezclas de LiKSO_4 y LiNaSO_4 en agua destilada variando con diferentes relaciones molares entre los dos compuestos. La cristalización se ha efectuado por evaporación a una temperatura constante de 333 K. Las diferentes relaciones estequiométricas utilizadas las enlistamos en la tabla 3.1.

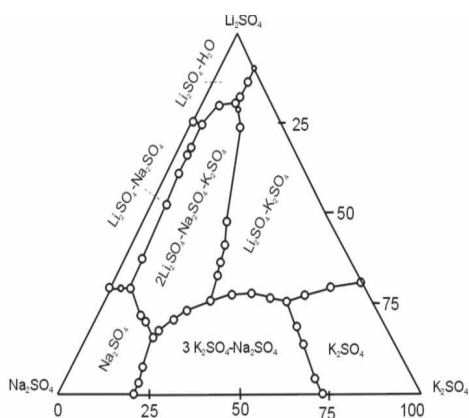
El segundo método se ha basado en los resultados de Lepeshov et al. (1961) que efectúa el diagrama de solubilidad del sistema Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O para las temperaturas 323 y 373 K. Por ello se prepararon mezclas de LiKSO_4 y LiNaSO_4 en la relación 1:3 que se disolvieron en agua y se efectuó la cristalización por evaporación a una temperatura constante de 359 K.

Finalmente, el tercer proceso fue por fusión. Se mezclaron las cantidades estequiométricas que se indican en la tabla 3.1: Las mezclas de LiNaSO_4 y LiKSO_4 fueron introducidas en un horno. La mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 1073 K, utilizando una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} , se mantuvo durante tres horas a esta temperatura y después se efectuó un proceso de enfriamiento a esta misma velocidad.

Los resultados de cada proceso de preparación de los materiales fueron analizados por Difracción de Rayos-X en polvo cristalino. La Tabla 3.2 muestra las diferentes rampas de medidas realizadas por Difracción de Rayos-X en polvo.

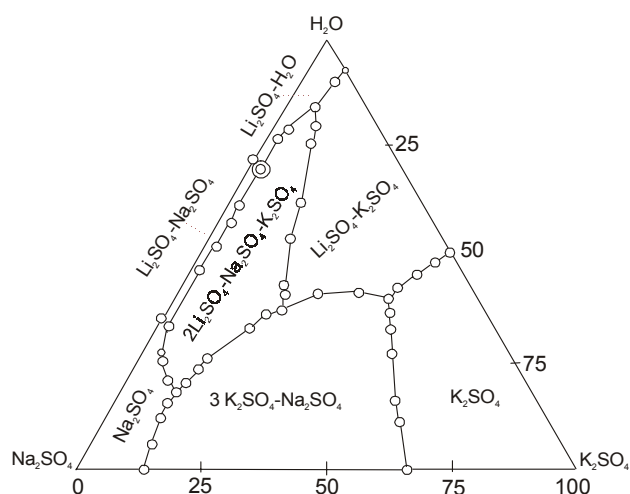
LiNaSO_4	LiKSO_4	333 K	359 K	
1	0	Solución		
0.90	0.10	Solución		Fusión
0.80	0.20	Solución		Fusión
0.75	0.25		Solución	
0.70	0.30	Solución		Fusión
0.60	0.40	Solución		Fusión
0.56	0.44	Solución		Fusión
0.55	0.45	Solución		Fusión
0.54	0.46	Solución		Fusión
0.53	0.47	Solución		Fusión
0.52	0.48	Solución		Fusión
0.51	0.49	Solución		Fusión
0.50	0.50	Solución		Fusión
0.45	0.55	Solución		Fusión
0.40	0.60	Solución		Fusión
0.30	0.70	Solución		Fusión
0.20	0.80	Solución		Fusión
0.10	0.90	Solución		Fusión
0	1	Solución		

Tabla 3.1: Diferentes métodos de obtención de las diferentes aleaciones del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4 .



Solubility isotherm for the Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O system at 373 K. Lepeshov et al. 1961.

Figura 3.2: Diagrama de solubilidad del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4 a 373 K, según Lepeshov.



Solubility isotherm for the Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O system at 323 K. Lepseshov et al. 1961.

Figura 3.3: Diagrama de solubilidad del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4 a 323 K, según Lepseshov.

3.2.2 Elaboración del Diagrama de Fases

El diagrama de fases se ha elaborado a partir de los resultados de dos técnicas: Análisis Térmico y Difracción de Rayos-X con muestra en polvo. En ambos casos se mezcló LiNaSO_4 y LiKSO_4 en las mismas relaciones estequiométricas que se indican en la tabla 3.1.

Para el Análisis Térmico se utilizó un Análisis Térmico Diferencial (DTA) y un Análisis Termogravimétrico (TG). El proceso seguido fue un calentamiento a 10 K min^{-1} hasta obtener la fusión seguido de un proceso de enfriamiento a la misma velocidad. No se observó ninguna variación en el peso de la muestra durante todo el proceso. Estos resultados se muestran en la Figura 3.4.

Por Difracción de rayos-X se efectuaron dos procesos. En el primero de ellos se llegó a la fusión de la mezcla de LiNaSO_4 con LiKSO_4 , mientras que en el segundo proceso se llegó a la temperatura más elevada en la que se obtenía una sola fase en el diagrama. El motivo de efectuar esta última fue para obtener unos difractogramas con mayor número de picos y sin presentar orientaciones preferentes, ya que generalmente al cristalizar el material a partir de la fusión los difractogramas presentan orientaciones preferentes bien definidas lo que dificulta la observación de posibles mezclas de fases.

La Difracción de polvo cristalino fue realizada en un equipo *Siemens D500*, equipado con una cámara *Aaton-Par HTK*, la cual nos permite programar medidas a alta temperatura. El intervalo de temperatura estudiado fue entre 293 y 1000 K. Se utilizó

LiNaSO ₄	LiKSO ₄	Medidas por difracción de Rayos-X (°C)	Tiempo de medida
LiNaS = 0	LKS = 1	25-200-240-350-800-(950)-800-500-400-25	12 hrs
LiNaS = 0.1	LKS = 0.9	25-400-475-500-(630)-570-500-450-385-320-25	7,35 hrs
LiNaS = 0.3	LKS = 0.7	25-400-475-570-(680)-570-500-450-385-320-25	7 hrs
LiNaS = 0.5	LKS = 0.5	25-400-475-500-(630)-570-500-450-385-320-25	7,35 hrs
LiNaS = 0.7	LKS = 0.3	25-400-475-50-(630)-570-500-450-385-320-25	7 hrs
LiNaS = 0.8	LKS = 0.2	25-400-475-500-(630)-570-500-450-385-320-25	10 hrs
LiNaS = 0.9	LKS = 0.1	25-400-475-500-(630)-570-500-450-385-320-25	7,35 hrs
LiNaS = 1	LKS = 0	25-400-475-500-(630)-570-500-450-385-320-25	12 hrs

Tabla 3.2: Aleaciones del sistema $LiNaSO_4 - LiKSO_4$. Medidas hechas por Difracción de Rayos-X en muestras de polvo.

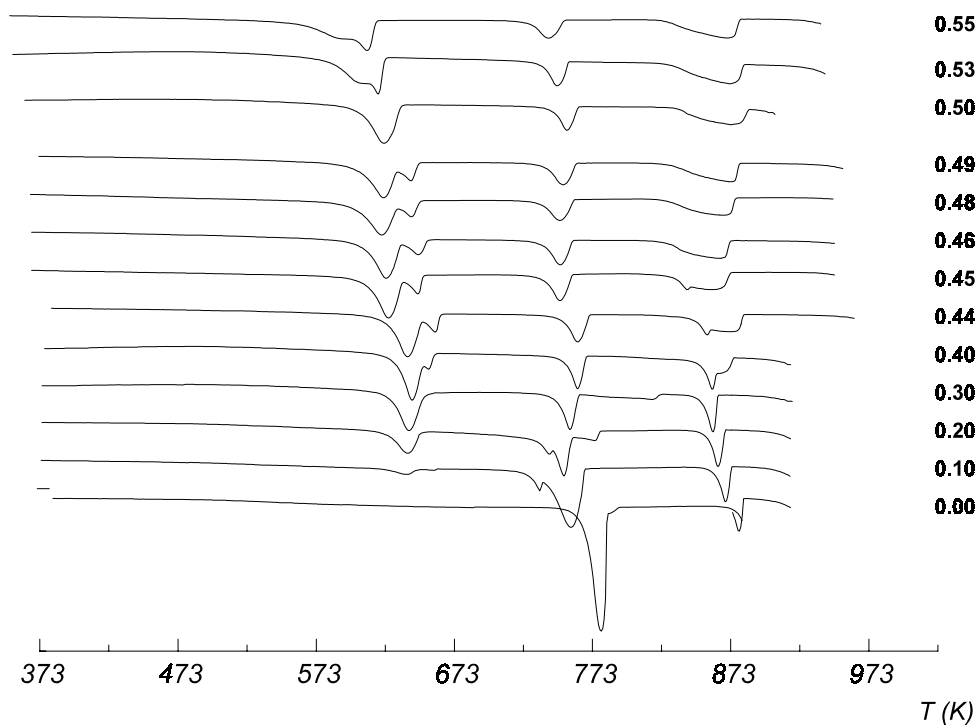


Figura 3.4: Resultado del análisis térmico diferencial del enfriamiento de un líquido de composición $LiK_xNa_{1-x}SO_4$. Para cada curva se expresa el valor de x .

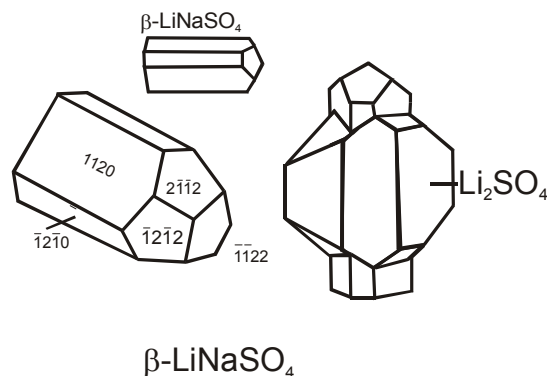


Figura 3.5: Morfología de la fase $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

la radiación $\text{CuK}\alpha$ y un monocromador secundario. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 K/min y se dejó la muestra durante 10 min a la temperatura programada con el objetivo de estabilizar el equipo y la muestra. La anchura de paso fue 0.025° , el tiempo fue de 10 seg y el intervalo del ángulo de 2θ fue entre 5 y 80° .

Los difractogramas se interpretaron con el análisis de perfil utilizando el programa FULLPROF, se tomaron como modelos estructurales para el LiKSO_4 las coordenadas atómicas presentadas por Solans *et al.* (1999), para el $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$ las de Heeg y Hurd (1987) y finalmente para la fase de baja temperatura del LiNaSO_4 las coordenadas de Mata *et al.* (2002).

3.3 Resultados

El resultado que se ha conseguido con las cristalizaciones efectuadas a partir solución acuosa ha sido siempre una mezcla de LiNaSO_4 y LiKSO_4 . A pesar de ello la literatura reporta que Kitahama y Frech consiguieron cristalizar este compuesto intermedio $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$, por lo tanto, hay algún parámetro que influye en esta cristalización que aún no se ha controlado.

En la Figura 3.5 se muestra el diagrama de fases que se ha deducido a partir de los resultados de ATD y difracción de polvo cristalino. Las principales diferencias con el diagrama propuesto por Liang (1988) son la invariante eutéctica de Fase III- $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$ + Fase III- $\text{LiKSO}_4 \longleftrightarrow$ Fase II- LiKSO_4 y la región de existencia de las fases I- LiNaSO_4 + I- LiKSO_4 . Otras diferencias menores son por ejemplo el intervalo de existencia de la solución sólida de las fases de $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$.

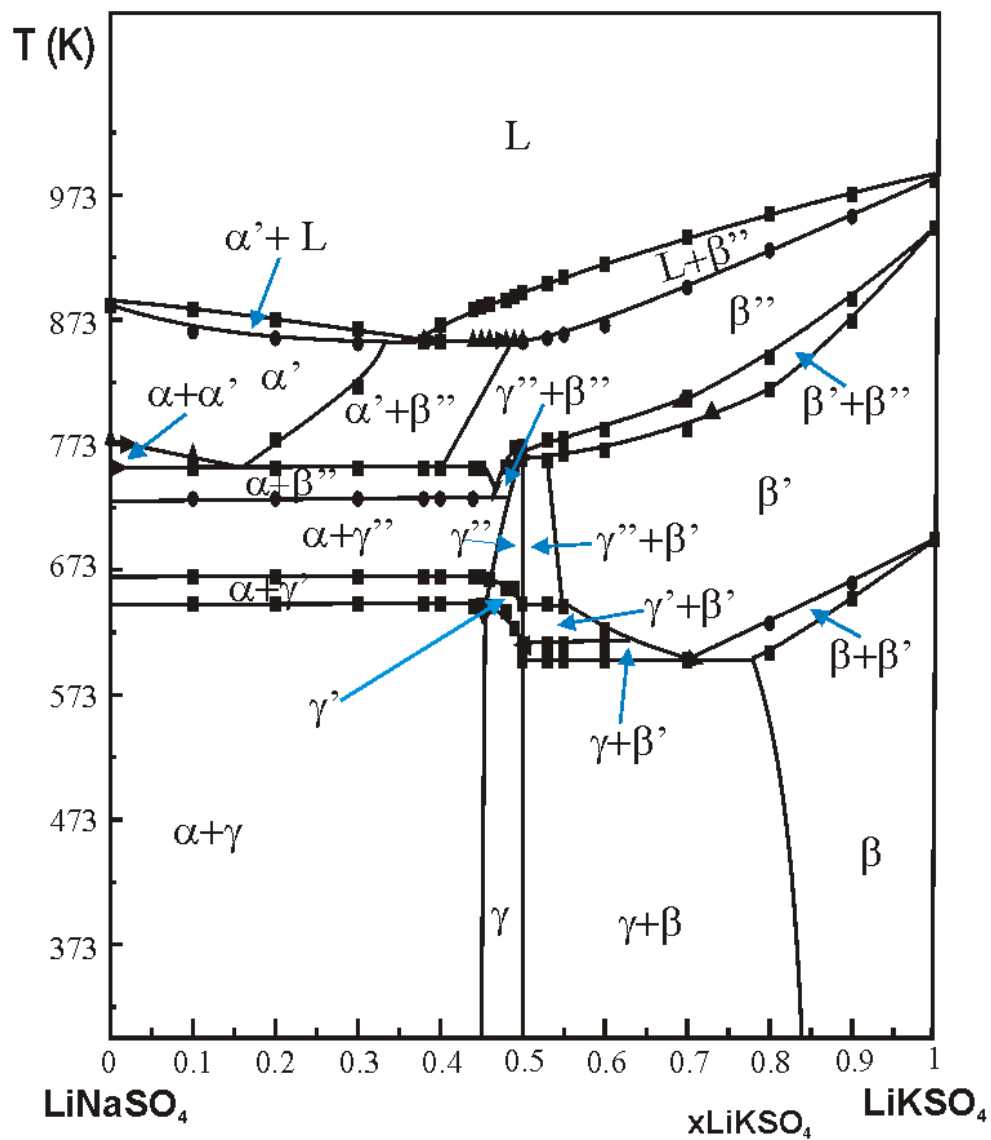


Figura 3.6: Diagrama de fases del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4 . α y α' son, respectivamente las fases II y I del LiNaSO_4 . β , β' y β'' las fases III, II y I del LiKSO_4 . γ , γ' y γ'' son las fases III, II y I del $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$.

Capítulo 4

Cristaloquímica Estructural de los Compuestos LiMSO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ y NH_4^+)

4.1 Estructuras de los Compuestos Puros

La familia de compuestos de fórmula LiMSO_4 deriva de los dos tipos de empaquetamiento compacto. Así, el LiNaSO_4 presenta a alta temperatura el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de modo que la estructura puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones SO_4^{2-} , estando ocupados los agujeros octaédricos por el ión Na^+ , mientras que el Li^+ se coloca en los agujeros tetraédricos. En el empaquetamiento compacto el número de agujeros tetraédricos es el doble que el de agujeros octaédricos, mientras que en la fórmula hay el mismo número de cationes Na^+ y de Li^+ . Por ello el ión Li^+ se distribuye aleatoriamente por todos los agujeros tetraédricos y por lo que el factor de ocupación del Li^+ es 0.5 para cada lugar tetraédrico.

El LiKSO_4 presenta a alta temperatura el grupo espacial $P6_3/mmc$, de modo que la estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones SO_4^{2-} , estando ocupado los agujeros octaédricos por el ion K^+ , mientras que el Li^+ ocupa los agujeros tetraédricos, igual que en el caso anterior de forma aleatoria, luego con un factor de ocupación de 0.5 para cada lugar tetraédrico.

La explicación del diferente empaquetamiento que realiza el LiNaSO_4 y el LiKSO_4 debe asignarse a la distorsión del octaedro de los iones de Na^+ y K^+ , así, y tomando como referencia las distancias en la estructuras a temperatura ambiente, ya que los radios atómicos se miden a esta temperatura, la distancia $\text{K} - \text{S}$ oscila entre 3.47 y 3.90 Å, siendo su dispersión 0.22 Å, mientras que la distancia $\text{Na} - \text{S}$ oscila entre 3.245 y 3.556 Å, con una dispersión de 0.14 Å. Es conocido que el empaquetamiento hexagonal

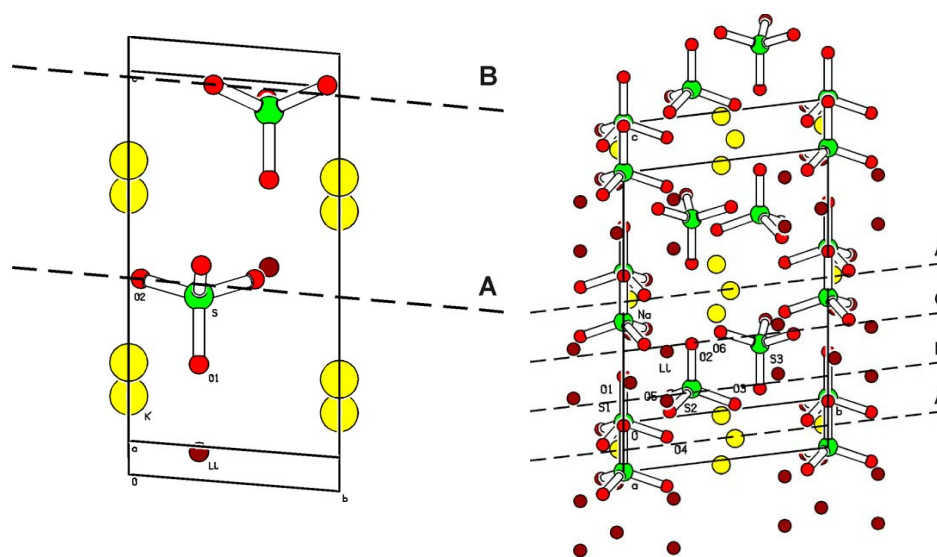


Figura 4.1: Estructuras del LiKSO_4 (izquierda) y del LiNaSO_4 a temperatura ambiente, en donde se muestra la diferente secuencia de los planos del empaquetamiento.

compacto permite un número de mayores distorsiones.

La estructura del $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ a alta temperatura presenta la simetría $P2_1nb$. En la siguiente figura 4.2 se muestra la celda pseudo-hexagonal de este compuesto, por ello concluimos que el LiNH_4SO_4 pertenece también a la familia de tipo LiKSO_4 .

La estructura del $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$, aunque presenta unos parámetros de celda a y b que son el doble de aquellos que presenta la fase III del LiKSO_4 , puede definirse en la estructura una pseudo-celda del tipo del LiKSO_4 , que se indica en la figura 4.3., cuyos parámetros serían entonces $a = 5.247 \text{ \AA}$ y $c = 8.5947 \text{ \AA}$. Por ello concluimos también que la estructura del $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ pertenece a la familia del LiKSO_4 .

Finalmente la estructura del $\text{Li}_2\text{K}_x\text{Na}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ presenta a alta temperatura miscibilidad con el LiKSO_4 , es por ello que a esta estructura también la clasificamos como perteneciente a la familia del LiKSO_4 .

De todo ello se deduce que en el grupo de estructuras estudiadas de fórmula LiMSO_4 básicamente hay dos tipos estructurales diferentes. Una que presenta a alta temperatura un empaquetamiento compacto de capas $A\text{-}B\text{-}C$ y las restantes estructuras son un empaquetamiento de capas $A\text{-}B$. Lo cual se produce siempre que M sea un ión de igual tamaño del K^+ o superior.

Las fases de alta temperatura para $M = \text{K}^+$ o Na^+ presentan desorden en la localización de los átomos de Li^+ y los de O^{2-} . Esto no ocurre en la estructura $M = \text{NH}_4^+$, ello es debido a que el NH_4^+ intracciona con los oxígenos con puente de hidrógeno, este enlace; a diferencia del enlace iónico, es direccional. Este hecho

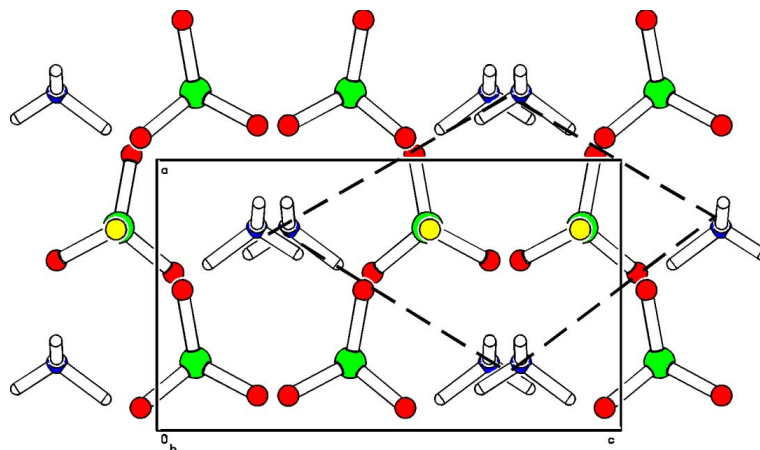


Figura 4.2: Proyección de la estructura LiNH_4SO_4 , en donde se muestra la pseudocelda hexagonal.

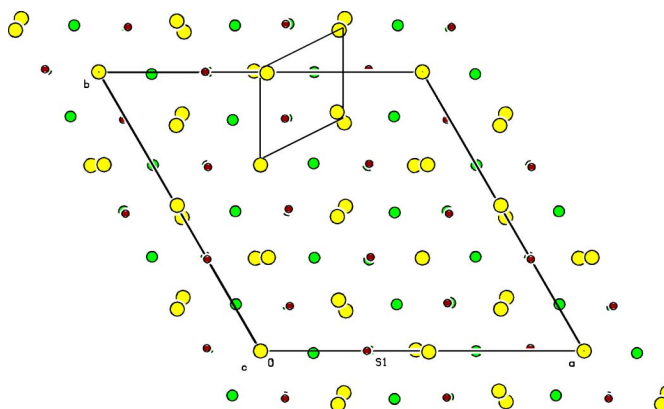


Figura 4.3: Proyección sobre el eje cristalográfico c de la estructura del $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ en donde se muestra la pseudo-celda del tipo LiKSO_4 .

$P6_3/mmc$	$P6_322$	$P6_3$	
	$P6_3/m$	$P6_3$	
	$P6_3mc$	$P6_3$	
	$P(-3)1c$	$P31c$	
	$P(-3)1m$	$P(-6)c2$	
	$P(-6)2m$		
	$Cmcm$	$Cmc2_1$	$P2_1cn$
		$Pm\bar{c}n$	$P2_1cn$
	$Pm\bar{c}m$		

Tabla 4.1: Subgrupos máximos no isomórficos del grupo espacial $P6_3/mmc$ y localización de los grupos espaciales que presenta el LiKSO_4 como subgrupos de algunos de estos subgrupos máximos.

provoca también que la fase de alta temperatura del LiNH_4SO_4 no posea la simetría del empaquetamiento hexagonal compacto $P6_3/mmc$ como los demás compuestos.

La transición que producirá de la fase estable a temperatura ambiente se caracteriza por una rotación de los iones sulfatos con eje de giro perpendicular a la dirección del eje o del pseudo eje ternario, seguida por una reordenación de los restantes iones. Esta rotación provoca que un oxígeno se coloque con el enlace $S-O$ paralelo al eje o pseudo eje ternario, mientras que los restantes enlaces $S-O$ forman un ángulo de 60° con este eje o pseudo eje. Esta rotación es diferente en cada compuesto. Así todos los enlaces $S-O$ paralelos al eje o pseudo eje ternario tienen el mismo sentido en el caso del LiKSO_4 , mientras que la relación de enlaces con el mismo sentido, respecto al que tienen el sentido contrario es de 1:1 en el LiNH_4SO_4 y $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$, 2:1 en el LiNaSO_4 y 3:1 en $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$. Este diferente giro que se produce en el ión sulfato al descender la temperatura se explica porque el Na^+ tiende a presentar coordinación 8 con el oxígeno, mientras que el potasio tiene tendencia a hacer coordinación 9 con el oxígeno, mientras que el amonio pasa a tener coordinación 6.

Las transiciones a temperatura inferior a la temperatura ambiente se caracterizan por girar el ión sulfato en torno a un eje de giro paralelo al eje o pseudo-eje ternario.

Las diferentes fases que presenta el LiKSO_4 poseen las simetrías $P6_3/mmc$, $P2_1cn$, $P6_3$, $P6_3mc$, $P31c$ y $Cmc2_1$, en donde se constata que todos los grupos espaciales son subgrupos del $P6_3/mmc$, pero no entre ellos como muestra la Tabla 4.1. La transición de $P6_3/mmc$ a $P2_1cn$ es la única que se pasa de un grupo a un subgrupo lo cual es consecuente con ser la transición de inferior entalpía de transición y por lo tanto de segundo orden.

Las diferentes fases observadas que presenta el LiNaSO_4 son $Fm\bar{3}m$ y $P31c$, el segundo no es subgrupo del primero. En el LiNH_4SO_4 la fase de temperatura ambiente presenta la simetría $P2_1nb$ que es un subgrupo del $P6_3mc$. En el $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$

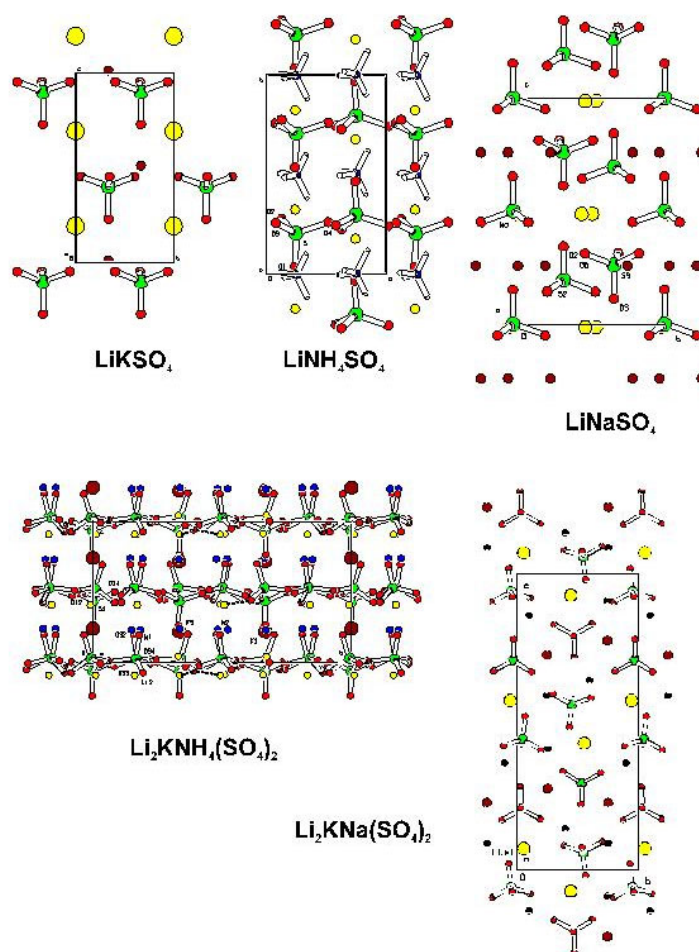


Figura 4.4: Proyección perpendicular al eje o pseudo eje ternario de los compuestos $LiMSO_4$

N. Coordinación	NH_4^+	K^+	Na^+	Li^+
4			2.314	1.979
6	3.036	2.795	2.466	2.129
7		2.852	2.523	
8		2.901	2.572	
9		2.945	2.616	

Tabla 4.2: Distancia de enlace ideal para un poliedro regular de oxígenos en función de M y del número de coordinación (en Å).

M	M = 9	M = 8	M = 7	M = 6	Li = 4
K^+	0.068				0.067
NH_4^+				0.199	0.070
Na^+		0.863			0.066
$\text{K}^+, \text{NH}_4^+$	0.142		0.224	0.202	0.004
K^+, Na^+		0.119	0.194		0.046

Tabla 4.3: Dispersión de las distancias de enlace en función de la distancia ideal.

la fase de temperatura ambiente es $P6_3$ que es un subgrupo de la $P6_3/mmc$, pero el cambio de la multiplicidad del parámetro de celda justifica que la transición sea de primer orden como se observa por Análisis Térmico.

Si tenemos en cuenta los parámetros de valencia de enlace deducidos por Brown y Altermatt (1985) a temperatura ambiente $r_0 = 2.132(4)$, $1.803(3)$ y $1.466(3)$ para las interacciones K-O , Na-O y Li-O , respectivamente, mientras para el NH_4^+ hay que utilizar el parámetro de puente de hidrógeno. A partir de estos valores se deduce que si el ión K^+ , Na^+ , Li^+ o NH_4^+ tuvieran una coordinación simétrica y valencia 1, la distancia de enlace (en Å) fuese como se muestra en la Tabla 4.2.

En la tabla 4.3 se muestra la dispersión de las distancias en función de la distancia ideal que presentan los enlaces $M\text{-O}$ a temperatura ambiente para cada una de las estructuras trabajadas.

De esta última tabla se deduce que especialmente el K^+ , Na^+ y el NH_4^+ ocupan huecos no esféricos, es decir, tensionados, por ello, según la teoría de Brown (1978) estos compuestos presentarán transiciones de fases.

4.1.1 La Miscibilidad de las Fases y la Obtención de Fases Intermedias.

Ya se ha comentado en el apartado anterior que el número de coordinación a que tiende el K^+ , Na^+ y el NH_4^+ con el oxígeno es diferente, por ello la miscibilidad entre ellos será difícil. Por otra parte las distancias ideales para cada ión en una misma

coordinación son diferentes lo que luego dificultará su sustitución, a causa de esto, la miscibilidad será parcial y debe de observarse que los rangos más amplios de miscibilidad se dan a alta temperatura, cuando las distancias están dilatadas térmicamente. La sustitución del Li^+ por el Na^+ en la estructura del LiNaSO_4 se entiende ya que según el modelo de valencia de enlace (Brown, 2002) el Na^+ tiene una fuerza de enlace (en unidades de valencia) de 0.156 y un número de coordinación ideal de 6.4. Un número de coordinación inferior producirá un aumento de la fuerza de enlace y más comparable a la del Li^+ , la cual es de 0.205 con un número de coordinación ideal de 4.9.

Unas mayores diferencias en la distancia de enlace se presentan entre el ión Na^+ y el ión NH_4^+ por ello muestran una miscibilidad nula. Un hipotético compuesto $\text{Li}_2\text{NH}_4\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ debería estar formado por capas como el compuesto $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$ con una distorsión en los poliedros de coordinación más elevada que en el $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$. Este compuesto aún no lo hemos conseguido sintetizar. Una de las dificultades más grandes en la preparación de las fases intermedias a partir de solución en medio acuoso, es la diferente solubilidad de los compuestos LiMSO_4 en agua. Se ha demostrado que para obtener la fase $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ es preciso disolver una proporción molar de 9:1 de LiNH_4SO_4 con respecto al LiKSO_4 . Lo mismo ocurre en el compuesto $\text{Li}_2\text{NaK}(\text{SO}_4)_2$ en donde la relación es 8:1 de LiNaSO_4 con respecto a LiKSO_4 . Por ello preferimos concluir que no hemos conseguido encontrar la relación entre el LiNH_4SO_4 y el LiNaSO_4 para obtener el $\text{Li}_2\text{NH}_4\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, que afirmar que esta fase intermedia no existe.

4.2 Quiralidad, Dominios y Polimorfismo de los Compuestos LiMSO_4 ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ y NH_4^+).

En numerosos trabajos sobre polimorfismo y especialmente de fases ferroeléctricas y ferroelásticas se habla de que la transición depende del proceso que se efectúa para provocarla e incluso, en algunos casos se habla de que las fases guardan y tienen memoria del proceso vivido. Uno de los resultados que se ha obtenido en el estudio del LiNH_4SO_4 es la obtención de diferentes fases según la velocidad de calentamiento de las fases.

A sí a temperatura ambiente la fase que se obtiene por cristalización desde una solución acuosa es la que se denominó Fase II (Ver Figura 4.5) que cristaliza en el grupo espacial $P2_1nb$.

Si se calienta con una velocidad de 5 K min^{-1} a 335 K se observa una transición de fase pasando a la que se denominó en la publicación la Fase II' que sigue siendo del mismo grupo espacial, pero su estructura demuestra que la nueva fase es enantiomórfica

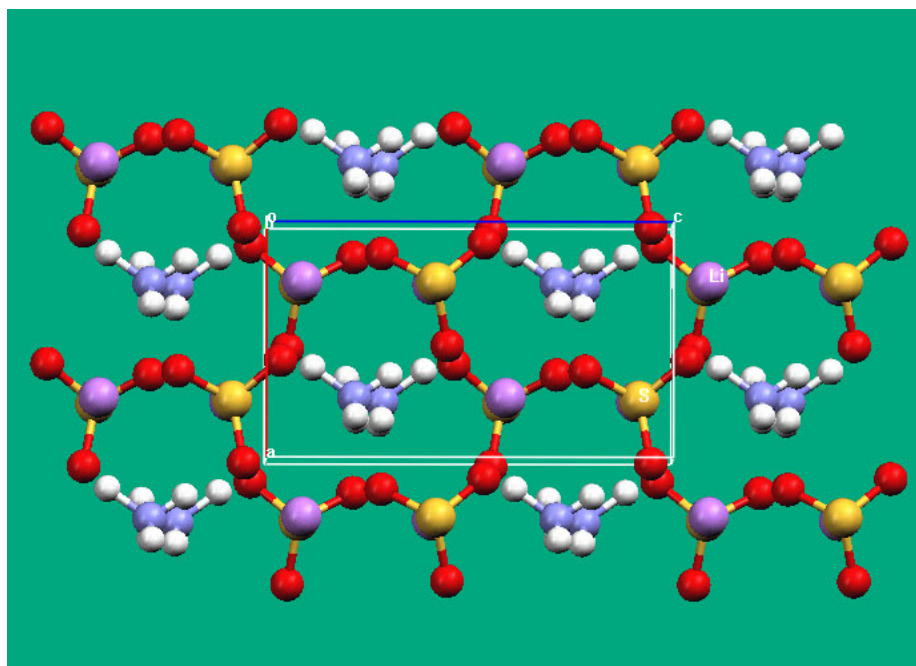


Figura 4.5: Fase II del LiNH_4SO_4 .

a la Fase II. Obsévese que la nueva fase se origina por un giro de 60° del ión sulfato entorno al pseudo eje ternario.

A 461 K se produce una nueva transición que tampoco cambia el grupo espacial y se produce la Fase paraeléctrica que se ha denominado I'. (Figura 4.7).

En cambio si la velocidad de calentamiento es 20 K min^{-1} no se observa por DSC la transición a 335 K y por difracción de monocristal se obtiene a 523 K la Fase I que es enantiomórfica a la anterior (Figura 4.8).

Se desea hacer notar que si no se hubiera utilizado la Difracción de monocristal se hubiera observado por análisis térmico la aparición o no de una transición según la velocidad de calentamiento, mientras que por Difracción de Rayos-X sobre polvo cristalino se habría observado uno o dos cambios bruscos de la pendiente de la recta que indica los parámetros de celda en función de la temperatura según la velocidad de calentamiento pero no se habría detectado la diferencia estructural, lo que nos indica la necesidad de utilizar técnicas $3D$ de caracterización estructural cuando se trabaja en transiciones de fases no centrosimétricas.

Otro punto conflictivo es el grupo espacial de la fase a alta temperatura. Según Itoh, Ishikura y Nakamoto (1981) éste es $Pmnb$ que se contradice con los resultados observados por Dispersión Raman efectuados por Torgashev, Yuzyuk, Smutny y Polomska (1988). En la publicación se resolvió la estructura asignando el grupo es-

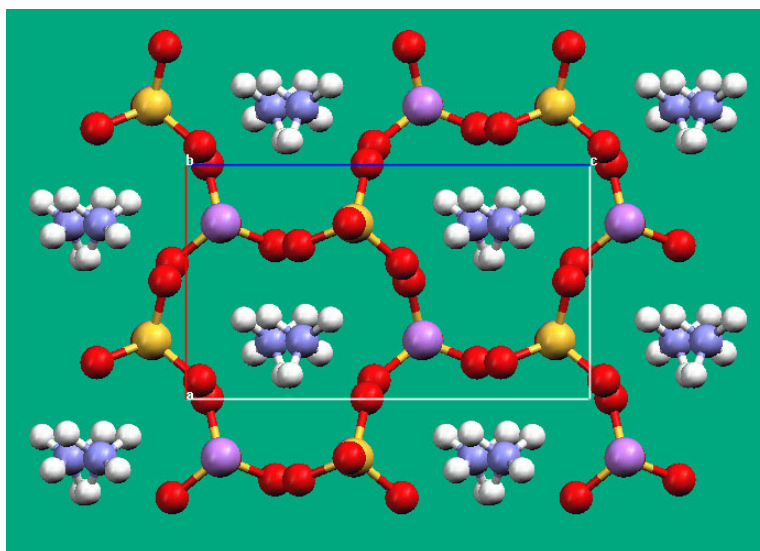


Figura 4.6: Fase II' del LiNH_4SO_4 determinada a 423 K

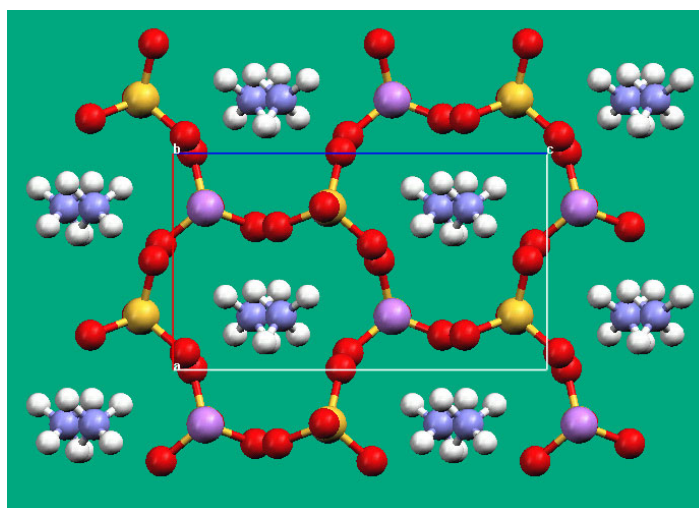


Figura 4.7: Fase I' del LiNH_4SO_4 determinada a 483 K.

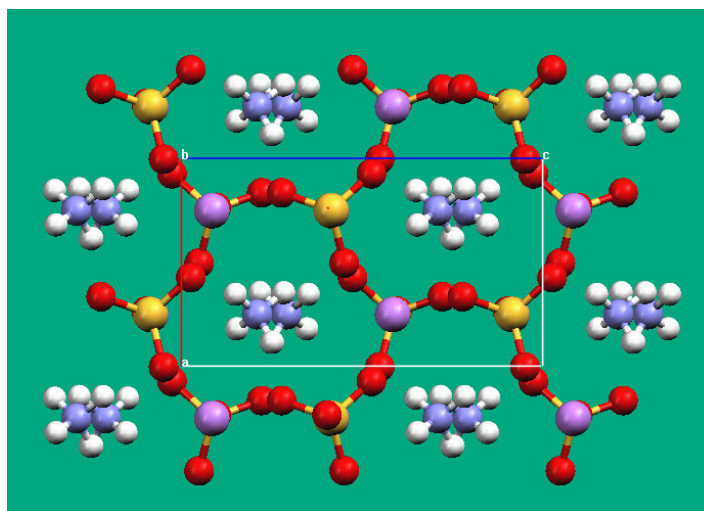


Figura 4.8: Fase I del LiNH_4SO_4 determinada a 523 K.

	FASE I'	FASE I	Itoh
S	25(1)	34(1)	34(1)
O(1)	97(2)	114(4)	126(3)*
O(2)	76(1)	98(3)	76(1)*
O(3)	51(1)	82(3)	111(2)*
O(4)	59(1)	71(2)	67(1)*
N	43(1)	52(1)	54(1)
Li	33(1)	42(2)	44(1)

Tabla 4.4: Comparación de los parámetros equivalentes isotrópicos de agitación térmica entre las Fases I', I y los resultados de Itoh, Ishikura y Nakamoto (1981) (* Átomos con un factor de ocupación igual a 0.5)

pacial $P2_1nb$, ¿Qué hubiera ocurrido si esta asignación fuera errónea?. El coeficiente de Flack (Flack, 1983) presentaría un valor próximo a 0.5 mientras que los valores obtenidos en la resolución estructural de las Fases I' y I son -0.3(4) y 0.6(6). En cambio, ¿qué dificultades obtiene Itoh en su estructura? Obtiene una mayor dispersión en los coeficientes equivalentes de agitación térmica, mientras que nuestros valores deberían poseer unos valores más elevados si existiera desorden.

La determinación de una estructura paraeléctrica con un grupo no centrosimétrico crea dificultades, ya que usualmente las fases paraeléctricas son centrosimétricas. El principio de Neumann indica que el valor de un parámetro físico debe de permanecer invariante a cualquier operación de simetría del grupo puntual del cristal. A partir de ello, se deduce que un cristal ferroeléctrico, que es aquel que presenta una polarización

Relación molar de LiKSO_4 : LiNH_4SO_4		Fase obtenida	
LiKSO_4 puro			
9:1	III	$\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$	$x \geq 0.94$
7:3	III'	$\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$	$x \geq 0.94$
1:1	IV	$\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$	$x \geq 0.94$
3:7	III	$\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$	$x \geq 0.94$
1:9	II	$\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$	
1:18	II	LiNH_4SO_4	
LiNH_4SO_4 puro			

Tabla 4.5: Resultados de diferentes cristalizaciones de las aleaciones LiKSO_4 y LiNH_4SO_4 .

espontánea, debe de poseer un grupo polar de simetría y se deduce que todo cristal centrosimétrico es paraeléctrico (no presenta polarización espontánea), pero de ahí ¿se deduce que todo cristal paraeléctrico debe de ser centrosimétrico?.

Un cristal paraeléctrico es aquel que cumple la condición $\sum q_i x_i = 0$, en donde q_i es la carga de cada átomo y x_i su vector de posición. Naturalmente una solución trivial de esta ecuación es que para cada valor q_i existan dos vectores de posición x_i y $-x_i$, es decir que el cristal sea centrosimétrico, pero puede existir otra solución. Como las fases paraeléctricas se presentan a temperaturas elevadas, (siempre más alta que la ferroeléctrica) y usualmente mayor temperatura implica mayor simetría, es lógico que normalmente los cristales paraeléctricos sean centrosimétricos. En el caso de LiNH_4SO_4 es un cristal que su ferroelectricidad es más del tipo dipolar que de tipo iónico como se deduce al calcular la polarización espontánea a partir de los modelos estructurales obtenidos (Solans, Mata, Calvet y Font-Bardía; 1999), es lógico pensar que estos dipolos que se generan a causa de los puentes de hidrógeno, al aumentar la temperatura y dilatarse las distancias interatómicas la interacción del puente de hidrógeno disminuye, desapareciendo los dipolos y con ello la polarización espontánea.

Otro ejemplo sobre la generación de diferentes fases según el proceso ocurrió en el estudio del LiKSO_4 .

Este compuesto se cristalizó a partir de una solución acuosa a diferentes temperaturas, pero se ensayó para obtenerlo colocando en la solución diferentes concentraciones de LiNH_4SO_4 , efectuando la cristalización a temperatura constante de 313 K. En la siguiente tabla 4.5. se indican los resultados que se obtuvieron

Un esquema de la estructura obtenida para la fase III del $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ se muestra en la Figura 4.9.

Cuando la concentración de NH_4 aumenta en la solución aparece una fase que llamamos III' que es enantiomórfica a la anterior (Figura 4.10), y que no se obtiene por transición en el LiKSO_4 .

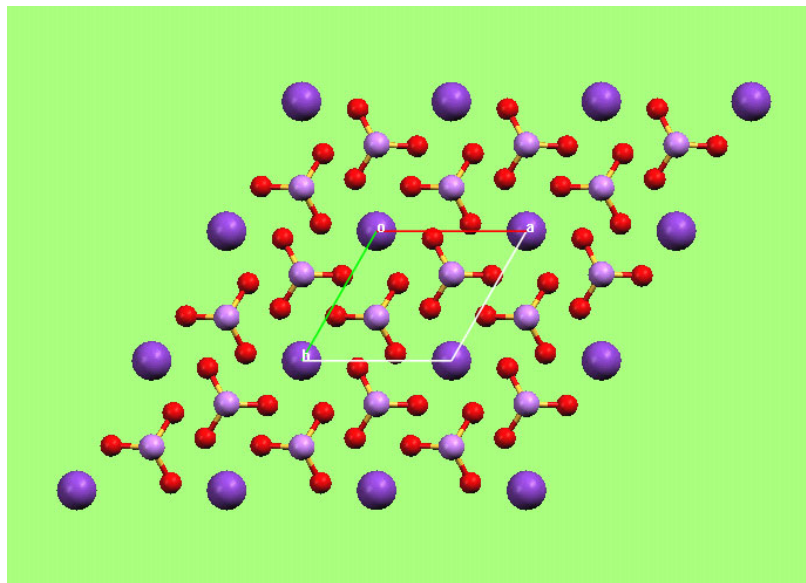


Figura 4.9: Estructura de la fase III del $LiK_x(NH_4)_{1-x}SO_4$, para $x \geq 0.94$

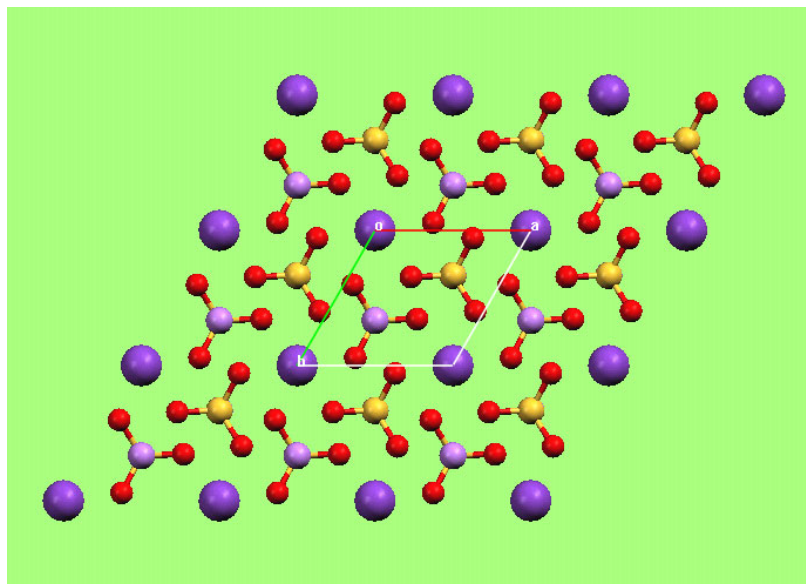


Figura 4.10: Estructura de la fase III' del $LiK_x(NH_4)_{>=}SO_4$, para $x \geq 0.94$

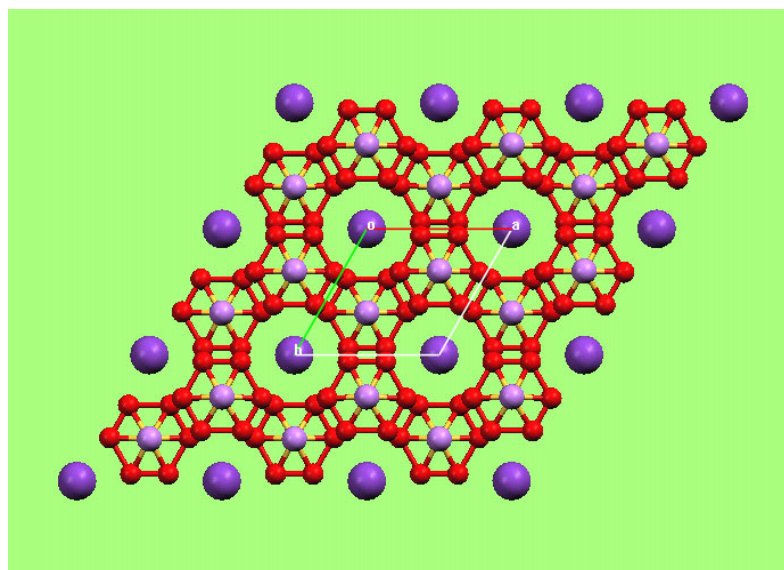


Figura 4.11: Estructura de la fase IV del $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$, para $x \geq 0.94$

Si seguimos aumentando la concentración de NH_4^+ aparece de forma metastable la fase IV que es de temperatura inferior a la III; (Figura 4.11).

Finalmente si seguimos aumentando la concentración del NH_4^+ aparece la fase estable a temperatura ambiente del LiKSO_4 y con concentraciones superiores se produce el compuesto intermedio $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ y el LiNH_4SO_4 . Como se discutió en la publicación (Solans, Mata y Molera, 2002) al ser la solubilidad del LiNH_4SO_4 muy superior a la del LiKSO_4 , cuando se incrementa la concentración del compuesto de amonio se reduce la velocidad de cristalización, mientras que el amonio actúa de catalizador de la forma enantiomórfica que sólo aparece si la velocidad de cristalización es más elevada. Naturalmente, hay que volver a insistir que la detección de la fase III' ha sido posible exclusivamente por el uso de métodos *3D* de caracterización estructural.

Aquí surge un nuevo problema que es la discusión de la fase IV. Es conocido que las fases ferroelectricas suelen presentar dominios o como algunos autores llaman; “fases macladas” en contraposición a otro tipo de fases que son desordenadas. La dificultad radica en la diferenciación entre fase con dominios, fases macladas y fases desordenadas.

Una fase con dominios, como se discutió en la publicación de Solans, Calvet, Martínez-Sarrión, Mestres, Bakkali, Bocanegra, Mata y Herraiz (2001) puede ser de dos tipos, con dominios aleatoriamente distribuidos o con dominios ordenados. La manera de diferenciar estos dos tipos es por Difracción de Rayos-X sobre monocristal: *SCXD*. Si los dominios están aleatoriamente distribuidos se observará al efectuar la

difracción, picos anchos o algunos doblados y difícilmente será posible encontrar unos parámetros de celda. En cambio, en un cristal con dominios ordenados será posible encontrar unos parámetros de celda y generalmente la simetría será un supergrupo del grupo espacial de cada dominio, de ahí que algunos autores, prefieran denominar a estas fases, fases macladas, pero nosotros preferimos reservar la palabra macla para el caso que el cristal cristalizado este maclado y no utilizar esta denominación por un cristal obtenido por una transición de fases. Generalmente al resolver la estructura cristalina de una fase con dominios ordenados se obtendrán posiciones atómicas desordenadas por culpa de la simetría del supergrupo. Esto provoca la facilidad de confundir las fases desordenadas de aquellas que son con dominios ordenados. La diferenciación entre un caso u otro se ha efectuado por consideraciones termodinámicas, espectroscópicas o por medio de difracción.

La fase IV del LiKSO_4 que se obtiene a baja temperatura, difícilmente puede considerarse por razones termodinámicas como una fase desordenada. En cambio si superponemos las estructuras de las fases III y III' se obtiene la fase IV, por ello esta fase puede considerarse como una fase de multidominios, uno mostrando la estructura de la fase III y otra de la III'. Esta hipótesis explicaría la facilidad con que se obtienen maclas al cristalizar a temperatura ambiente el LiKSO_4 , así como justificaría porque la variación de las concentraciones de NH_4^+ sigue la secuencia Fase III', Fase IV y Fase III.

Otro hecho que hay que destacar, es la composición resultante en las cristalizaciones con relación a la cantidad introducida en la solución, provocado por efectuarse la cristalización por el sistema de evaporación y por la gran diferencia de solubilidad entre el LiKSO_4 y el LiNH_4SO_4 .

En el caso del estudio del LiNaSO_4 también fue importante estudiar la quiralidad de la estructura, aunque en este caso se obtuviera que el cristal estaba maclado. Si la macla no se considera en el afinamiento de la estructura se obtiene un índice de acuerdo R superior, coeficientes de agitación térmica para algunos átomos no positiva y el resultado estructural no justifica los resultados que se obtienen por RMN . Obsérvese que la ley de macla que se obtiene es un plano de reflexión perpendicular a la dirección cristalográfica c , lo que indica que los dos individuos de la macla presentan diferente quiralidad. Se ha conseguido obtener cristales de LiNaSO_4 sin macla, cuando se añade LiNH_4SO_4 en la disolución acuosa en una relación de 9:1. La determinación de la quiralidad o la determinación de macla en un cristal se ha efectuado a partir del parámetro de Flack (Flack y Bernardinelli, 1999) en el proceso de afinamiento de las estructuras.

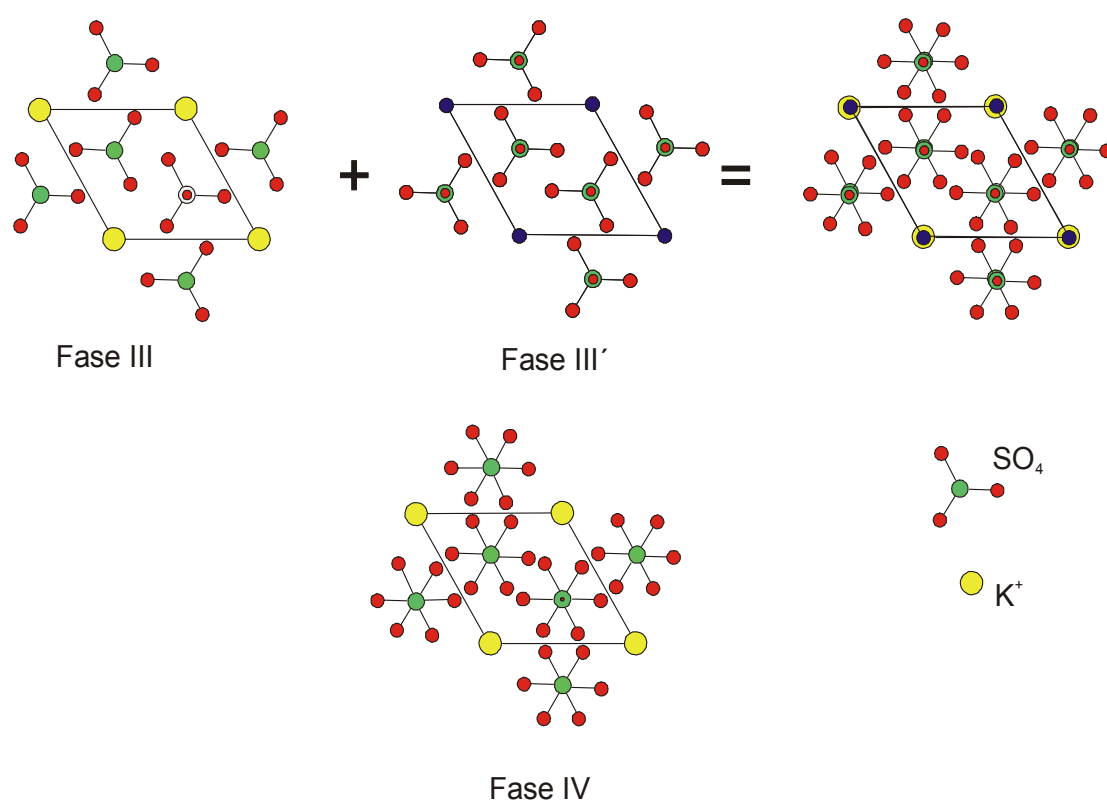


Figura 4.12: Se muestra que la superposición de las estructuras de las fases III y III' produce la estructura de la fase IV.

El parámetro de Flack se basa en considerar que hay dos contribuciones a la intensidad observada por difracción de rayos-X, una de una de las formas estructurales con una quiralidad, y la segunda de su enantiomorfo, por ello considera que:

$$G^2(h, k, l) = (1 - x)F^2(h, k, l) + x F^2(-h, -k, -l)$$

Siendo x el parámetro de Flack. En el caso de un cristal maclado, el segundo factor de estructura es el de índices de Miller equivalente a hkl según la ley de macla.

Se puede definir en el parámetro de Flack diferentes intervalos de existencia (Flack y Bernardinelli, 2000). Así su intervalo de existencia es $0 \leq x \leq 1$, pero este parámetro se determina con un error $\sigma(x)$, luego estadísticamente su intervalo de existencia será $-3 \sigma(x) \leq x \leq 1 + 3 \sigma(x)$. Una estructura su modelo corresponde a la estructura enantiomórfica si $x \geq 0.5$, mientras que estadísticamente un cristal no está maclado si $-2 \sigma(x) \leq x \leq \sigma(x)$. Al determinarse el parámetro de Flack con una desviación estándar, ésta servirá para ver si el coeficiente de Flack es significativo o no, así para $\sigma(x) \geq 0.3$ el parámetro de Flack tendrá una potencia débil para distinguir la quiralidad de la estructura, mientras que un valor inferior a 0.1 es suficiente para poder distinguir la quiralidad, y valores inferiores indicarán que el parámetro de Flack es altamente definitorio.

Obsérvese que al exigir una desviación estándar del parámetro de Flack muy baja, se obliga a medir unos difractogramas sin errores sistemáticos, lo que implica un buen cristal y unas excelentes condiciones entre el centraje del equipo y del cristal en el equipo.

4.3 La Réplica de Tomaszewski

Las dos publicaciones del LiKSO_4 y LiNH_4SO_4 fueron replicadas por Tomaszewski (Apéndice C) y dieron lugar a una contra-réplica por parte nuestra (Apéndice B). La réplica de Tomaszewski plantea algunos problemas que surgen en el trabajo de estos compuestos y por otra parte esta réplica presenta algunos errores evidentes.

El primer problema que plantea es la confusión que se produce con los términos “dominio” y “macla” y nosotros incluimos en nuestra respuesta con el término “fase desordenada”. En sentido estricto se denomina macla a un agregado cristalino que los diferentes individuos monocristalinos del cristal están relacionados por una operación de simetría, que se denomina la ley de macla, operación de simetría que no pertenece a la simetría que posee cada individuo. Generalmente las maclas se producen en el proceso de cristalización y usualmente son estáticas, es decir, no desaparecen por efectos de

la temperatura o presión. En sentido estricto se denomina dominio en un cristal ferroeléctrico o ferromagnético a la presencia en el cristal de diferentes volúmenes donde varían las orientaciones moleculares, a fin de minimizar la energía de Gibbs producida por la polarización o el momento magnético espontáneo. Los dominios son dinámicos, pueden alterarse por efectos de la presión, temperatura, campo eléctrico o magnético. Ya se argumentó en el apartado anterior porque se eligió el término fase en dominios y más cuando por efecto de la temperatura se obtuvo esta fase y calentando más se volvió encontrar una fase sin dominios.

El segundo problema que plantea el comentario de Tomaszewski es el método de determinar unos parámetros de celda más precisos. En sus comentarios él sugiere que es preferible medir una sola reflexión, cuando nosotros hemos obtenido los parámetros de celda por el método de Rietveld considerando todo el difractograma. Es conocido que al aumentar el número de observaciones se disminuyen las desviaciones estándar de los parámetros determinados, es decir, nuestro método dará siempre unas desviaciones estándar más bajas. Pero por otra parte, si nosotros elegimos el segundo método fue porque opinamos que estamos analizando toda la muestra, por ello consideramos más correcto determinar los parámetros a partir de todo el perfil del difractograma y tener en cuenta cualquier variación del perfil del difractograma.

Los errores del comentario de Tomaszewski son: En primer lugar su comentario contradice los resultados obtenidos por él mismo (Cach, Tomaszewski y Bornarel, 1985). Confunde la precisión con que se determina el ángulo de Bragg en un difractómetro con la posición del pico la cual depende del ajuste de la forma del pico, su anchura y del solapamiento de otros picos. Él, en particular, trabaja con $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, mientras que nuestro trabajo fue realizado con monocromador primario. Compara un trabajo en donde se ha intentado estudiar los dominios de la muestra con el nuestro en donde se ha intentado minimizar el efecto de los dominios trabajando con “*phi-scan*”, etc.

4.4 La Ferroelectricidad

Los problemas principales que surgen en la teoría de los cristales dieléctricos están relacionados con la polarización que puede ser inducida en estos materiales no conductores por medio de un campo eléctrico aplicado externamente. Los valores de polarización que pueden ser medidos en dieléctricos normales bajo la aplicación de un campo son usualmente valores pequeños. Consecuentemente, los efectos que esta polarización puede afectar a un número de propiedades físicas de los cristales, como la elasticidad, el comportamiento óptico, la conducta térmica etc., son demasiado pequeños para ser observados. Pero hay un número extenso, aunque limitado, de cristales que mues-

tran unos valores de polarización con algunos órdenes de magnitud más elevada que aquella observada en la mayoría de los dieléctricos. A estos cristales se los denomina ferroeléctricos y al fenómeno ferroelectricidad. Las características principales de un cristal ferroeléctrico son: presentar una polarización espontánea y efectos de histéresis en la relación entre el desplazamiento dieléctrico y el campo eléctrico. Por otra parte este comportamiento está reservado a una cierta región de temperaturas delimitada por unas temperaturas de transición (o temperaturas de Curie) fuera de la cual el cristal muestra un comportamiento dieléctrico normal.

La polarización espontánea es una magnitud vectorial por ello la ausencia de un centro de simetría hace posible que el grupo puntual tenga uno o mas ejes polares y así mostrar una propiedad vectorial. Con una excepción todos los grupos puntuales no centrosimétricos muestran el efecto de la piezoelectricidad (una polarización bajo una tensión). La única excepción es el grupo puntual 432 que la combinación de sus operaciones de simetría anula el efecto de la piezoelectricidad. De los 20 grupos puntuales piezoeléctricos diez se caracterizan por tener un único eje polar, por lo tanto son los 10 únicos grupos puntuales que pueden dar una polarización espontánea. Lo que concluye que los cristales ferroeléctricos sólo pueden pertenecer a alguno de estos 10 grupos puntuales polares.

Dos causas pueden producir que un cristal presente una polarización espontánea: Una polarización iónica, la cual se produce si la celda unidad posee un momento dipolar, ello será debido a que el centro de las cargas positivas no coincide con el centro de las cargas negativas, es decir, si la integral

$$\int \rho_{\text{carga aniónica}}(r) dV$$

es diferente a cero y una polarización electrónica que se produce cuando el centro de los electrones no coincide con el centro de los núcleos.

Para diferenciar estos dos casos, efectuamos la comparación del ión sulfato determinado en las estructuras LiKSO_4 y LiNH_4SO_4 a temperatura ambiente.

En donde se observa que las cuatro distancias $S-O$ son iguales en el LiKSO_4 , mientras que presentan variaciones por culpa de los puentes de hidrógeno en el LiNH_4SO_4 . Si utilizamos un modelo iónico en donde se asigna a cada oxígeno una carga -2 y al azufre una carga $+6$ y se considera exclusivamente el ión sulfato se deduce que el momento dipolar de este ión en el LiKSO_4 es 0 mientras que en el LiNH_4SO_4 es 0.365 en Å con dirección $-0.83 i + 0.45 j + 0.34 k$, en donde los ejes unitarios son paralelos a la dirección a , b y c , respectivamente.

	LiKSO₄	LiNH₄SO₄
<i>S-O1</i>	1.465(6)	1.468(3)
<i>S-O2</i>	1.464(3)	1.507(3)
<i>S-O3</i>	1.464(3)	1.467(3)
<i>S-O4</i>	1.464(3)	1.519(4)
<i>O1-S-O2</i>	110.6(2)	111.3(2)
<i>O1-S-O3</i>	110.6(2)	108.7(2)
<i>O2-S-O3</i>	108.3(2)	102.2(2)
<i>O1-S-O4</i>	110.6(2)	110.5(3)
<i>O2-S-O4</i>	108.3(2)	113.94(17)
<i>O3-S-O4</i>	108.3(2)	109.84(17)

Tabla 4.6: Geometría del ión sulfato en las estructuras de $LiKSO_4$ y $LiNH_4SO_4$ a temperatura ambiente. Distancias en Å y ángulos en ($^\circ$).

	LiKSO₄	LiNH₄SO₄
<i>S-O1</i>	1.5	1.6
<i>S-O2</i>	1.5	1.4
<i>S-O3</i>	1.5	1.6
<i>S-O4</i>	1.5	1.4

Tabla 4.7: Valencia de los enlaces del ión sulfato en $LiKSO_4$ y $LiNH_4SO_4$ a temperatura ambiente calculado con el modelo de valencia de enlace. Valores en unidades de valencia.

Este momento dipolar es electrónico ya que los cuatro enlaces del ión sulfato en el $LiNH_4SO_4$ no son equivalentes como se deduce si calculamos los electrones de valencia a partir del modelo de valencia de enlace de Brown (Tabla 4.7). En conclusión el ión sulfato se comporta como un dipolo en la estructura del $LiNH_4SO_4$ lo cual no ocurre en la estructura del $LiKSO_4$.

Por otra parte, para analizar el desplazamiento entre los dos centros de cargas positivas y negativas en la celda elemental, consideremos un método muy simple que consiste en asignar a la posición del S una carga -2 y a las posiciones del Li^+ , K^+ y del Na^+ del NH_4^+ una carga $+1$. En el caso de $LiKSO_4$ el centro de cargas negativas posee las coordenadas (0.5, 0.5, 0.6438) y el de cargas positivas (0.5, 0.5, 0.4536), es decir existe una separación de 1.64 Å entre los dos centros, mientras que en el caso del $LiNH_4SO_4$ el centro de cargas negativas está en (0.5, 0.5, 0.5) y el de las cargas positivas en (0.4922, 0.5, 0.5), una separación de 0.04 Å. Ello indica que la polarización espontánea del $LiKSO_4$ es fundamentalmente iónica, mientras que la del $LiNH_4SO_4$ es fundamentalmente electrónica. Por ello no es sorprendente en el $LiNH_4SO_4$ que al incrementar la temperatura y debilitarse los puentes de hidrógeno desaparece la polarización del ión sulfato y desaparece la polarización espontánea.

4.5 La Conductividad Iónica

En la mayoría de los sólidos iónicos, los iones están vibrando entorno a una posición concreta y difícilmente tienen suficiente energía térmica para escapar de su posición. Tres mecanismos diferentes pueden producir la conducción o difusión iónica: La primera, denominada la contribución de red (“Percolation Model”), implica el movimiento de los cationes a través de la red, para ello es necesario la existencia de vacantes en la estructura, la cual al determinarse suele ser una estructura desordenada, particularmente en los cationes. Este desplazamiento puede efectuarse por canales existentes en la estructura (mecanismo 1) o porque fluctuaciones del centro de masas de los aniones permiten temporalmente abrir una puerta y en otro instantes cerrarla, por donde se desplazan los cationes (mecanismo 2). Finalmente, el tercer mecanismo, denominado (“Paddle-Wheel”) consiste, no en un desplazamiento de los cationes a lo largo de toda la red, si no que la señal se transmite por una reorientación de los aniones que naturalmente afecta a la posición y orientación de los cationes y aniones vecinos. Naturalmente esta diferenciación es muy idealizada y no existe un método experimental que permita diferenciar la importancia de un mecanismo sobre otro.

Además, hasta que punto el movimiento de los aniones no puede provocar una reorientación de los cationes, por lo tanto todos los mecanismos se producen a la vez. La figura 4.14 muestra la transformación estructural del LiNaSO_4 . En la práctica, generalmente los autores se deciden por uno u otro mecanismo dependiendo del tamaño de los canales. A pesar de ello hay una característica básica en todos los compuestos con conductividad iónica y es la baja compacidad de la estructura y el desorden con vacantes de ésta.

Se ha representado gráficamente el $\log \sigma$ en función del cociente:

$$\frac{[V_{molar}(T) - V_{molar}(298)]}{V_{molar}(298)}$$

En la Figura 4.13. Los valores de la conductividad se han tomado de la bibliografía: Li_2SO_4 , LiNaSO_4 y Na_2SO_4 (Lundén, 1988), LiKSO_4 (Abu, Fadh, Gaffer y Omar (1999) y $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$ (Liang, Chu y Chai, 1988). En esta gráfica se observa que la presencia de cationes mayores disminuye la conductividad iónica, pero hay que resaltar la elevada dilatación que posee el LiNaSO_4 que le confiere su elevada conductividad iónica.

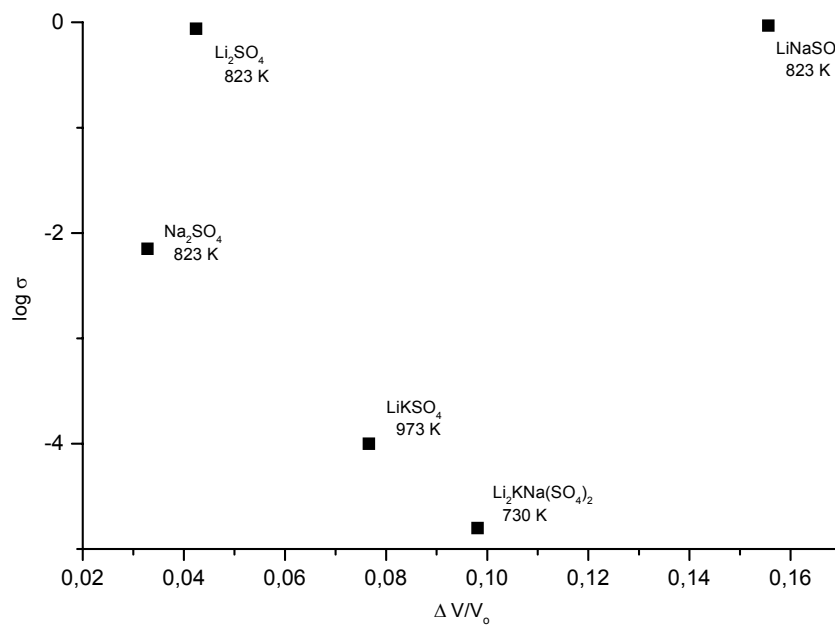


Figura 4.13: Logaritmo de la conductividad iónica en función de la variación relativa del volumen molar.

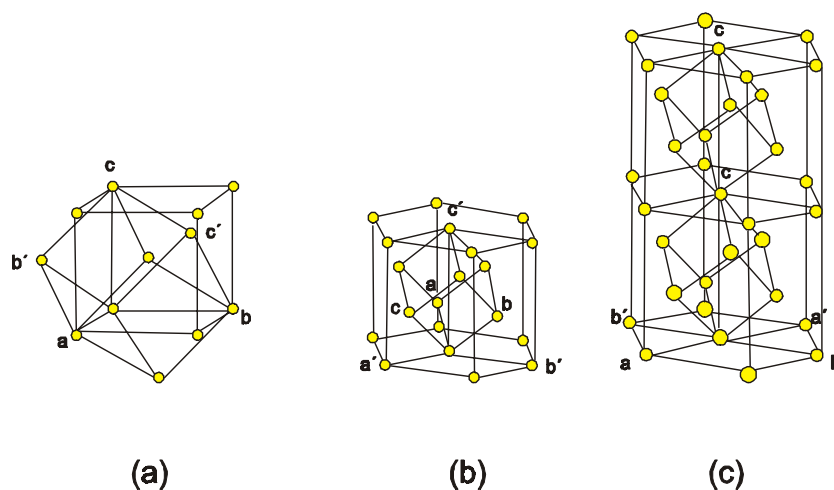


Figura 4.14: Relación entre la red *BCC* de la fase superiónica y la red trigonal *P*. (a) transformación de la fase *BCC* a trigonal, (b) trigonal *R* a trigonal *P* (c) doblado de la celda unitaria.

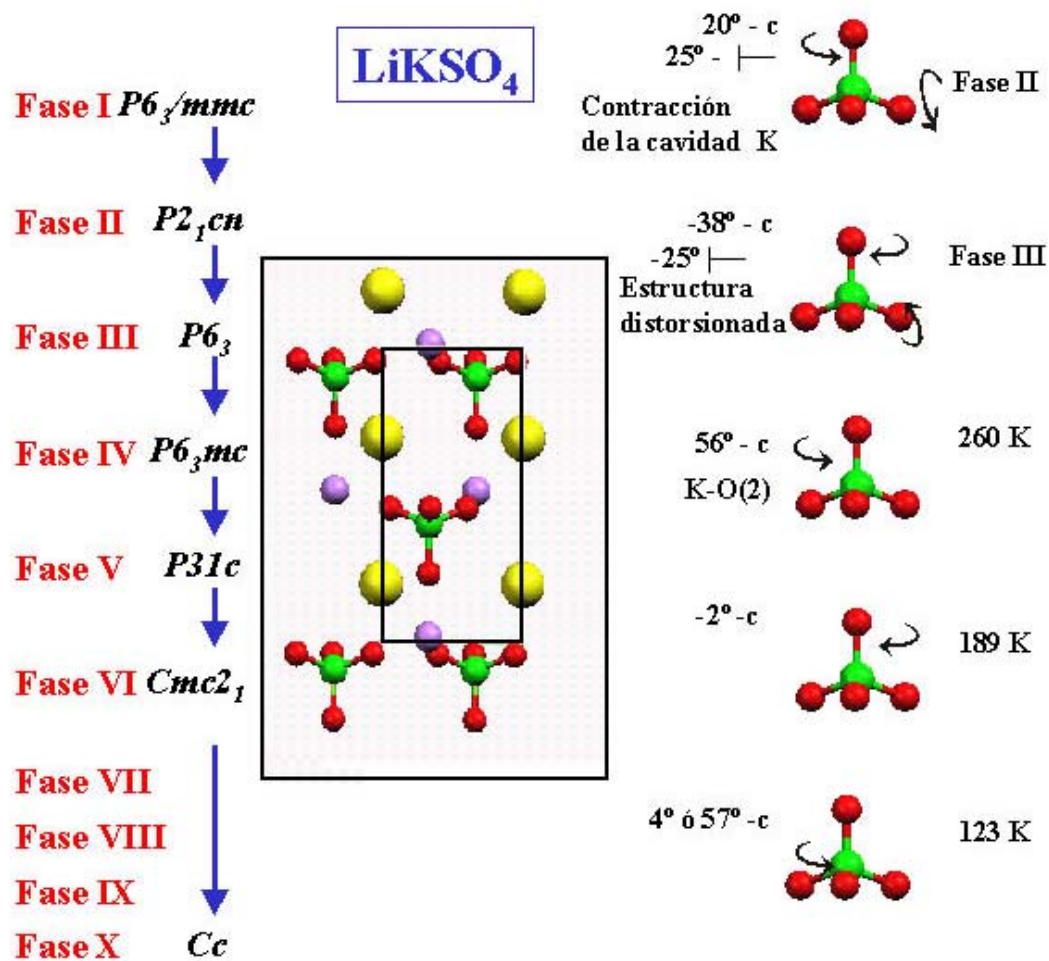


Figura 4.15: Descripción de las transiciones del LiKSO_4 en sus diferentes fases sobre el eje $-c$.

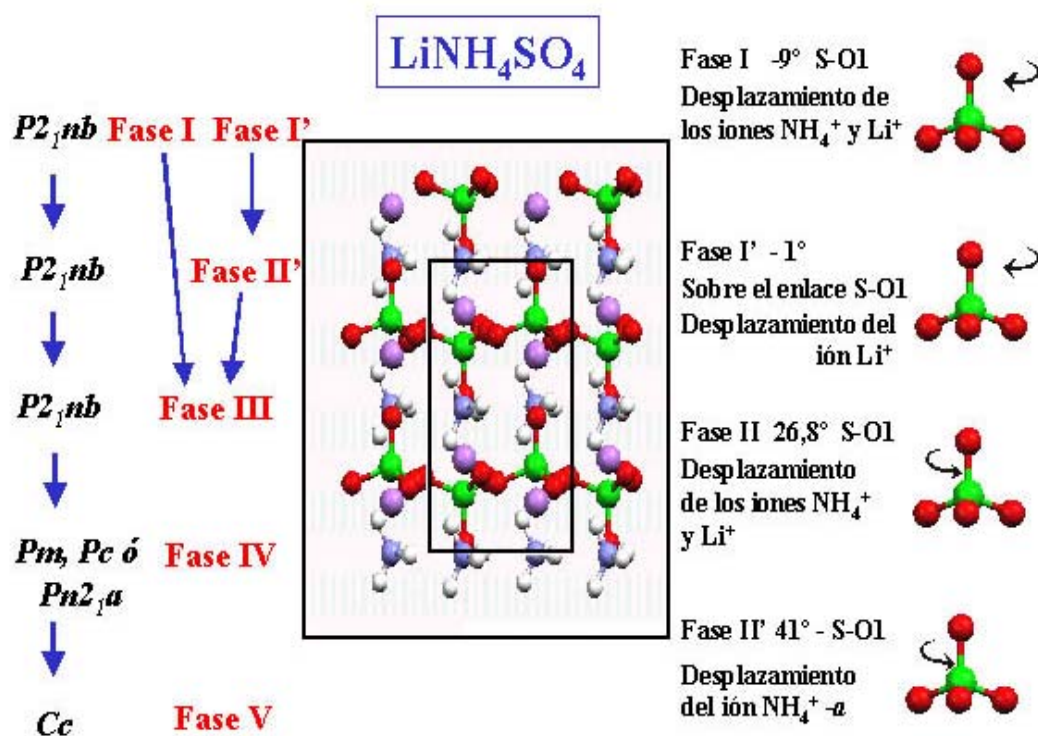


Figura 4.16: Descripción de las transiciones del LiNH₄SO₄ en sus diferentes fases sobre el eje -c.

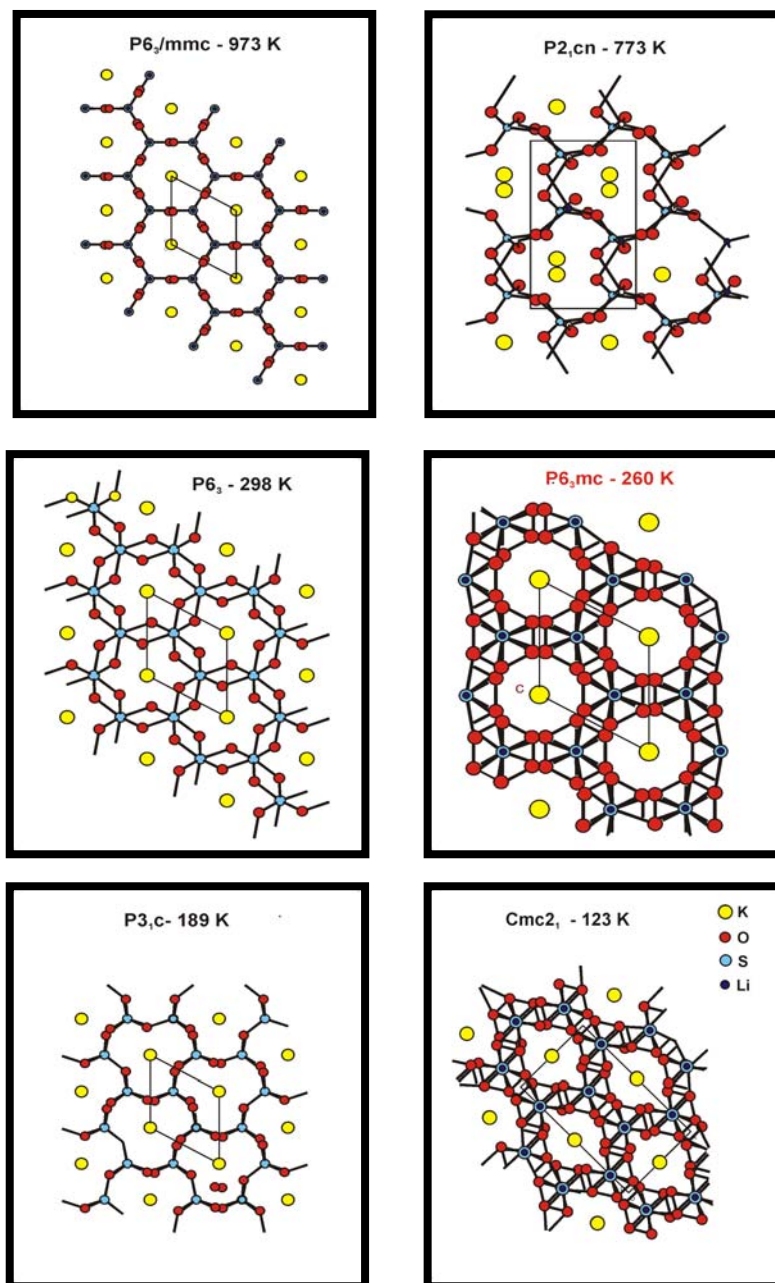


Figura 4.17 Estructuras resueltas de LiKSO_4 sobre el eje $-c$

Conclusiones

Conclusiones Generales

La estructura cristalina de los compuestos de la familia $LiMSO_4$ presenta una gran facilidad de rotación de los iones SO_4^{2-} y desplazamiento de los cationes lo que facilita no sólo la aparición de numerosas transiciones de fases si no también la facilidad de producir cristales maclados y la formación de nuevas fases dependientes del proceso de crecimiento de los cristales. Se ha demostrado la aparición de nuevas fases modificando la proporción de NH_4^+ en el proceso de cristalización del $LiKSO_4$ o cambiando la velocidad de calentamiento en el $LiNH_4SO_4$.

- (a) Se ha conseguido generar fases que difieren por la rotación del ion sulfato provocando fases con enantimorfismo diferente e incluso se ha conseguido caracterizar fases formadas por mezcla de dos tipos de dominios.
- (b) Numerosos resultados que parecen contradictorios en la bibliografía son originados por la forma que se preparó la muestra. La incompleta caracterización del material en algunos trabajos de la bibliografía facilita la provocación de las polémicas.
- (c) Los compuestos con presencia del ion K^+ son los que presentan una mayor polarización espontánea, mientras que los compuestos con mayor presencia de Na^+ son los que presentan una mayor conductividad iónica.
- (d) Los diferentes tipos estructurales que presenta cada compuesto dificulta la miscibilidad entre ellos.

Conclusiones del $LiKSO_4$

- (a) La transición entre la fase V y VI es del tipo orden-desorden, mientras que las restantes transiciones estudiadas en el $LiKSO_4$ son de tipo displacivo o de desplazamiento.
- (b) Las transiciones por debajo de la temperatura ambiente se caracterizan por una rotación en torno al eje c de los iones sulfatos. Estas transiciones presentan histéresis térmica.

Conclusiones del LiNH_4SO_4

Las fases que presenta el LiNH_4SO_4 por encima de la temperatura ambiente dependen de la velocidad de calentamiento y son transiciones displacivas.

Conclusiones de LiNaSO_4

- (a) Todas las cristalizaciones de este compuesto han sido cristales maclados.
- (b) Se consiguen obtener aleaciones de cristales del tipo: $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ con $1 \leq x \leq 1.22$.

Conclusiones del $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$

- (a) La miscibilidad del NH_4^+ en la estructura del LiKSO_4 es muy restringida a temperatura ambiente.
- (b) La formación del $\text{Li}_2\text{KNH}_4(\text{SO}_4)_2$ a partir de una solución acuosa a 333 K debe efectuarse mezclando en la proporción 1:9, el LiKSO_4 : LiNH_4SO_4 . La proporción esta definida básicamente por la mayor solubilidad del LiNH_4SO_4 con respecto al LiKSO_4 . La fase a temperatura ambiente es ferroeléctrica, presentando una transición Martensítica.

Conclusiones del sistema LiNaSO_4 - LiKSO_4

La miscibilidad del K^+ en la estructura del LiNaSO_4 es muy restringida a temperatura ambiente.

Apéndices