

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Orgánica**



**ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE SULFUROS  
METÁLICOS MS-R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M: Mg, Ca; R: Ce, Nd, Yb)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**  
**Esteban Urones Garrote**

Bajo la dirección de los doctores:  
Carlos Otero Díaz y Ángel R. Landa Cánovas

**Madrid, 2006**

- **ISBN: 978-84-669-2970-7**

**ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE  
SULFUROS METÁLICOS MS-R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
(M: Mg, Ca; R: Ce, Nd, Yb)**



**TESIS DOCTORAL**

**ESTEBAN URONES GARROTE**

*Departamento de Química Inorgánica*

*Facultad de Ciencias Químicas*

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**MADRID 2005**

**ESTEBAN URONES GARROTE**

**ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE SULFUROS  
METÁLICOS MS-R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M: Mg, Ca; R: Ce, Nd, Yb)**

Memoria presentada para optar al grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
con Mención Europea

DIRECTORES

**Dr. L. Carlos Otero Díaz**

**Dr. Ángel R. Landa Cánovas**

*Departamento de Química Inorgánica*

*Facultad de Ciencias Químicas*

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

***“In all chaos there is a cosmos, in all disorder a secret order”***

Carl Jung (1875-1961)

*Archetypes of the Collective Unconscious (1959)*

***“En todo caos hay un cosmos, en todo desorden un orden secreto”***

Carl Jung (1875-1961)

*Los Arquetipos y lo Inconsciente Colectivo (1959)*

## **Agradecimientos**

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Ha sido dirigida por el Dr. L. Carlos Otero Díaz y por el Dr. Ángel R. Landa Cánovas, a los cuales quisiera agradecer su apoyo, ayuda y amistad durante estos años

Me gustaría dar las gracias a Adrián Gómez Herrero, del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, por sus pacientes lecciones en el manejo de los diferentes microscopios instalados en dicho centro.

También doy las gracias a todos los compañeros y compañeras de nuestro “zulo” (han sido muchos a lo largo de estos años), especialmente a David Ávila Brande, Nebil Ayape Katcho, Enrique Jiménez Melero, Charo Pastrana, Dr. Julio Romero de Paz y Esteban Climent (Jr), por alegrar en muchas ocasiones el tiempo que he pasado en el puesto de trabajo. No me olvido tampoco del resto de compañeros y compañeras del departamento, por supuesto (M. Carmen, Toño, Susana de Dios, Elisabeth, Almudena, Ángel...). Le agradezco a Fernando Rojas su colaboración y ayuda con los engorrosos temas de la informática. Agradezco también a Fernando Viejo (Dr) y al resto de “chatterros deportistas” del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica por los partidillos de fútbol sala que me permitían desconectar de vez en cuando.

Me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Juan López Valentín, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC por la realización de ensayos con las muestras de esta tesis y otros menesteres, tras su paso como “proyectante” por nuestro grupo.

Agradezco al Dr. José González Calbet, director del Dpto. de Química Inorgánica, por las facilidades prestadas para realizar este trabajo, junto al personal del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense y al del C.A.I. de Difracción de Rayos X.

I would like to thank Prof. Stefan Csillag, from the Nuclear Physics Department, Stockholm University (Sweden) for inviting me to spend some months, in two different occasions, learning and working with EEL spectroscopy in his research group.

Agradezco la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador a la Universidad Complutense de Madrid y también al Dr. Regino Sáez por la concesión de una beca a cargo del proyecto “Nuevos Pigmentos Inorgánicos Ecológicos Basados en Tierras Raras”, que me han permitido la realización de este trabajo.

Por último, pero igual de importantes que los anteriores, quiero dar las gracias a mi familia y amigos por el apoyo ofrecido a este “científico” durante todos estos años.

Esteban Urones Garrote

Esta memoria de tesis doctoral ha sido redactada en el *formato de publicaciones*, siguiendo las características necesarias para su presentación. Se ha incluido cada una de las publicaciones (publicadas o enviadas) al final del capítulo correspondiente, en la sección de *Resultados*, tras un resumen de las mismas. En el caso de las publicaciones que no han sido publicadas en el momento de la redacción de esta memoria, se ha incluido el manuscrito original, mantenido el formato de las referencias exigido por la revista en cuestión.

# ÍNDICE

<b>1- Introducción General</b>	<b>1</b>
1.1- Sulfuros de los Elementos de Tierras Raras	2
1.2- Sulfuros Binarios	3
1.3- Sulfuros Ternarios	6
1.4- Microscopía Electrónica y Química del Estado Sólido	8
1.5- Pigmentos Inorgánicos Basados en Tierras Raras	11
<b>2- Objetivos</b>	<b>17</b>
<b>3- Técnicas Experimentales</b>	<b>20</b>
3.1- Preparación de las muestras	20
3.2- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	23
3.3- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	24
3.4- Difracción de Rayos X de polvo (XRPD)	24
3.5- Colorimetría	24
<b>4- Resultados</b>	<b>29</b>
4.1- Sistema Ce-Nd-S-O	30
<i>Publicación 1: “Solid Solutions <math>Ln_{10}S_{14+x}O_{1-x}</math> (Ln: Ce, Nd) as Possible Pigments”</i>	
4.2- Soluciones Sólidas Ca-R-S (R = Nd, Yb)	39
4.2.1- Sistema Ca-Nd-S	40
<i>Publicación 2: “New Inorganic Pigments in the Ca-Nd-S System: Stabilization of <math>\gamma</math> Phase”</i>	
4.2.2- Sistema Ca-Yb-S	47
4.3- Sistema Mg-Yb-S	57
4.3.1- Fases tipo <i>NaCl-espinela</i>	58

*Publicación 3: "Synthesis and Characterization of Possible Pigments in the Mg-Yb-S System"*

*Publicación 4: "Order and disorder in Rocksalt and Spinel Structures in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System"*

**4.3.2-** Fases con estructura de *maclado químico a nivel de celda unidad*

66

*Publicación 5: "Electron Microscopy Study of New Chemical Twinned Phases in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System"*

<b>5- Discusión Integradora</b>	<b>81</b>
<b>6- Resumen General y Conclusiones</b>	<b>90</b>
<i>Summary and some conclusions</i>	<b>96</b>
<b>7- Apéndice: Espectroscopia EELS</b>	
<b>Lista de acrónimos</b>	
<b>Lista de publicaciones</b>	

## 1- INTRODUCCIÓN GENERAL

El conjunto de elementos conocidos como *tierras raras* está formado por el grupo de los lantánidos (del cerio –  $Z = 58$  - al lutecio –  $Z = 71$ ), el lantano ( $Z = 57$ ), el itrio ( $Z = 39$ ) y el escandio ( $Z = 21$ ). Presentan propiedades singulares derivadas de su configuración electrónica que, en el caso de los lantánidos, está caracterizada por la presencia de orbitales 4f parcialmente llenos. Es conveniente destacar la disminución del radio atómico a medida que aumenta  $Z$ , fenómeno conocido como *contracción lantánida* [1], y el aumento de la electronegatividad a medida que se avanza en el grupo.

El itrio fue la primera tierra rara descubierta, en el año 1794 por el finlandés J. Gadolin y el último de estos elementos, el lutecio, no se descubrió hasta 1907 [2,3]. El prometio es inestable y fue descubierto en la década de los 40 del siglo XX. El largo período de tiempo transcurrido para el descubrimiento de todos estos elementos se debe a que presentan unas propiedades químicas muy similares, que hacían complicada su separación con los métodos analíticos disponibles en aquellos tiempos.

A pesar de que se siguen denominando *tierras raras*, estos elementos son más abundantes en la corteza terrestre que otros metales más conocidos. Por ejemplo, el Ce, el La o el Nd son más abundantes que el Pb, el Ni o el Co. La tierra rara más escasa, el Lu, es más abundante que los metales del grupo del Pt. Los métodos sistemáticos de purificación y aislamiento de las tierras raras, establecidos entre 1940 y 1960 [2] han permitido el estudio básico y aplicado de sus compuestos químicos. Éstos tienen actualmente gran número de aplicaciones en distintos campos [4,5], como pueden ser la industria cerámica (zirconia estabilizada con itria), los vidrios ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), imanes permanentes (Nd-Fe-B o Sm-Co), materiales luminiscentes para televisiones (por ejemplo,  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$  o  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ ) [6], metalurgia (Ce como aditivo de aceros) o catálisis heterogénea ( $\text{CeO}_{2-x}$ ).

Como se ha dicho anteriormente, el Sc y el Y se incluyen dentro del grupo de las tierras raras porque poseen una reactividad química semejante y un radio iónico del mismo orden. El Y se situaría entre el Ho y el Er, mientras que el Sc se coloca como último elemento del grupo por poseer el menor radio iónico.

### 1.1. Sulfuros de los elementos de tierras raras

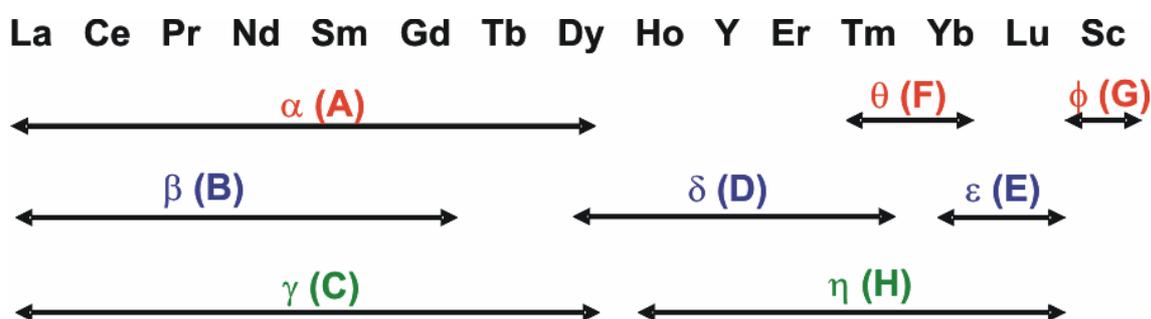
La investigación en el área de la química estructural de los sulfuros metálicos y, en particular, de los elementos de tierras raras, ha sido muy activa durante las últimas décadas debido a que estos compuestos presentan unas propiedades muy interesantes, con potenciales aplicaciones tecnológicas. Su utilización como materiales ópticos [7] es una de las aplicaciones más notables, debido a la capacidad de los sulfuros para transmitir en la región del infrarrojo. Las propiedades luminiscentes de los sesquisulfuros de tierras raras (sulfuros binarios de estequiometría  $R_2S_3$ , siendo R una tierra rara) han sido ampliamente estudiadas, sobre todo en el caso del  $\beta$ - $La_2S_3$ , dopado con  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  o  $Nd^{3+}$  [8,9]. El CaS dopado con diferentes tierras raras presenta también interesantes propiedades luminiscentes [10], que pueden ser aplicadas en la preparación de materiales para pantallas de televisión [11-16]. Además, hay que destacar también las posibles aplicaciones magneto-ópticas [17] y el estudio de las propiedades termo-físicas [18,19] de los sesquisulfuros. También se han medido las propiedades superconductoras de monocristales de  $La_3S_4$  [20], que presenta una temperatura crítica de 8.3 K.

A pesar de que las tierras raras forman un grupo relativamente homogéneo, con propiedades químicas similares, la química estructural de los sulfuros de estos elementos es muy compleja, junto con sus propiedades físicas [21,22]. Presentan una gran variedad de tipos estructurales y estequiometrías, por lo que tienen lugar numerosos poliedros de coordinación. El polimorfismo es muy común en estos compuestos, observándose en el caso de los sesquisulfuros la existencia de 8 tipos (frente a los 3 tipos que presentan los óxidos  $R_2O_3$ ) estructurales distintos, llegando a existir 3 de ellos para el mismo catión. La no-estequiometría también es bastante común y para algunas estequiometrías nominales existe un amplio margen de composición. Los sulfuros de las tierras raras presentan tipos estructurales diferentes a los de los óxidos de los mismos elementos, debido, sobre todo, a que el anión  $S^{2-}$  es más polarizable y a que el azufre es menos electronegativo que el oxígeno. Esto origina la formación de enlaces con cierto carácter covalente, la existencia de compuestos en capas y la posibilidad de que se den aniones disulfuro  $S_2^{2-}$  en algunos casos. Además, no se observa la existencia del estado de oxidación tetravalente en ningún caso, estabilizándose, sin embargo, el estado divalente de los cationes (monosulfuros).

## 1.2. Sulfuros Binarios

Los *monosulfuros* de las tierras raras,  $RS$ , presentan el tipo estructural  $NaCl$ , cambiando el parámetro de red regularmente de un elemento metálico a otro (contracción lantánida). Además, pueden presentar diferentes rangos de homogeneidad debido a deficiencia catiónica ( $R_{1-x}S$ ) [22].

Las estructuras cristalinas de los *sesquisulfuros* de tierras raras,  $R_2S_3$ , son complejas, debido a la existencia de celdas unidad grandes, y de gran variedad. Como ya se indicó anteriormente, existen varios polimorfos para cada elemento metálico. En la figura 1.1 se incluye un esquema donde se resumen los tipos estructurales que adopta cada uno de estos compuestos. La asignación de letras griegas a cada tipo estructural fue realizada por Flahaut y col., debido al alto número de polimorfos. En la figura no se incluye el Eu porque no se han podido aislar sus sesquisulfuros, conociéndose solamente el  $EuS$ , donde el metal tiene estado de oxidación +2, pero sí existe el compuesto  $Eu_3S_4$ , donde coexisten los dos estados de oxidación (+2 y +3).

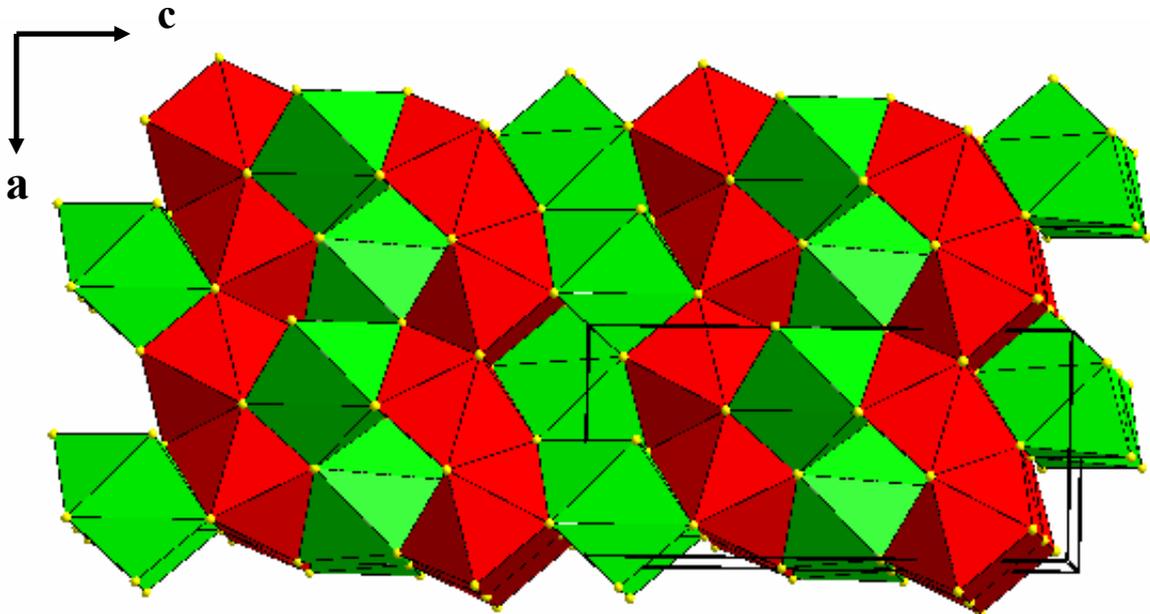


**Figura 1.1.** Tipos estructurales adoptados por los sulfuros de estequiometría  $R_2S_3$ .

Dado que sería extenso explicar y comentar los detalles estructurales de esta familia de compuestos [22] en esta introducción únicamente se describirán los tipos estructurales más comunes y que serán objeto de estudio en esta memoria.

La fase  $\alpha$  (o  $A$ ) es estable por debajo de  $900^\circ C$  para los sesquisulfuros ligeros, del La al Dy. Fue descrita por Prewitt y Sleight [23] y el tipo estructural se denomina  $\alpha-Gd_2S_3$ . Tiene simetría ortorrómbica (grupo espacial  $Pnma$ ) y los cationes de tierra rara ocupan dos posiciones cristalográficas diferentes. La mitad de ellos presentan índice de coordinación 8 en forma de prismas biapicados  $\{RS_{6+2}\}$ , con dos aniones  $S^{2-}$  en el plano ecuatorial de las caras cuadrangulares; la otra mitad de los cationes tiene índice de coordinación 7, en forma de

primas trigonales monoapicados  $\{RS_{6+1}\}$ . Los poliedros del mismo tipo se disponen compartiendo caras triangulares y los de distinto tipo comparten aristas. En la figura 1.2 se incluye un modelo estructural idealizado de la fase  $\alpha$ .

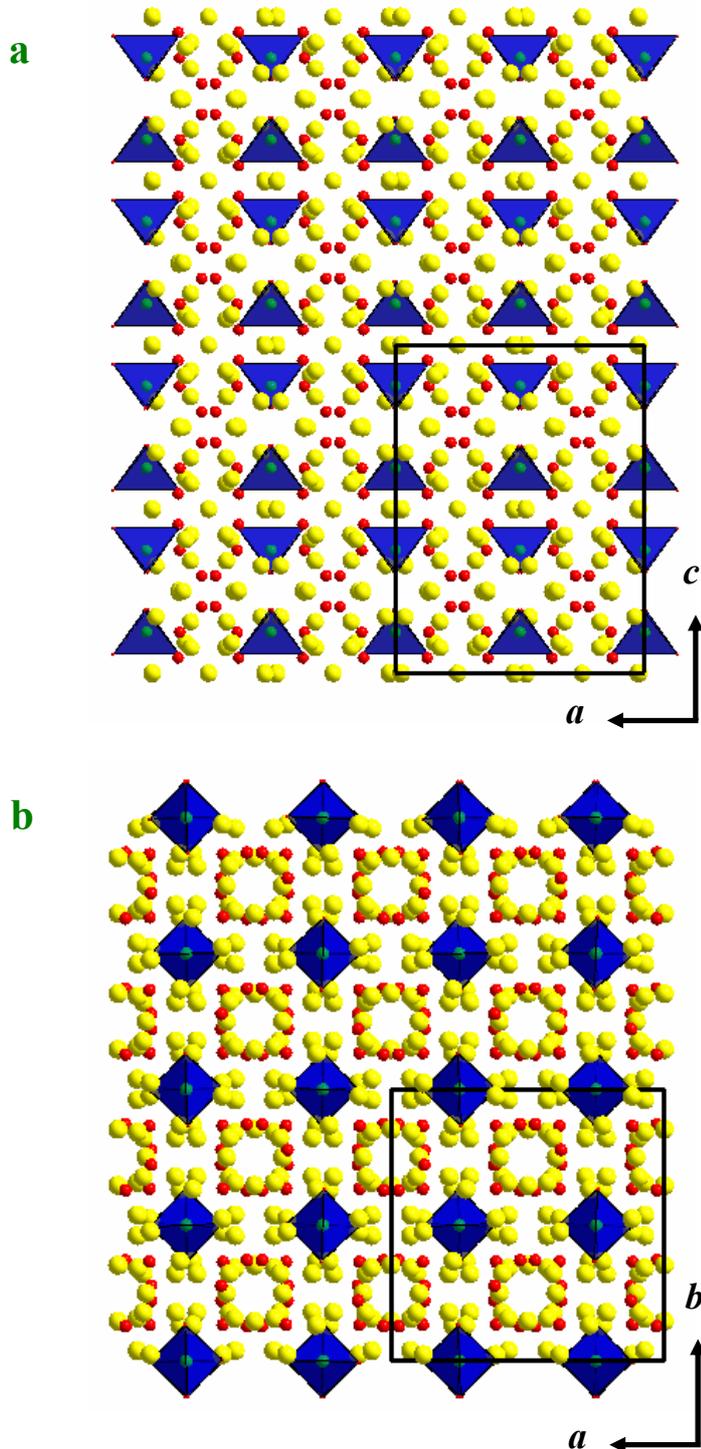


**Figura 1.2.** Modelo estructural de la fase  $\alpha$ - $Gd_2S_3$ . Los poliedros de color verde representan primas trigonales monoapicados  $\{RS_{6+1}\}$  y los de color rojo representan primas trigonales biapicados  $\{RS_{6+2}\}$ .

La fase  $\beta$  (o  $B$ ) es estable entre 900 y 1200 °C y su tipo estructural es el  $Pr_{10}S_{14}O$  [24] (tratándose en realidad de un oxisulfuro metálico). Su estructura es muy compleja y aún existen controversias sobre ella [25,26], aunque se acepta que esta fase forma una serie de soluciones sólidas de tipo  $R_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [27], en la que solamente se da  $x = 1$  para el La, es decir, existe el  $\beta$ - $La_2S_3$  (o  $La_{10}S_{15}$ ) [28]. La estructura (simetría tetragonal, grupo espacial  $I4_1/acd$ ) puede representarse a partir de tetraedros  $\{OR_4\}$  aislados, que se unen al armazón de R-S a través de aniones  $S^{2-}$  [29]. La parte de la estructura libre de oxígeno forma un esqueleto bastante complicado. Hay 3 cationes cristalográficamente diferentes: primas trigonales biapicados  $\{RS_{6+2}\}$  y  $\{RS_{6+1}O\}$  y dodecaedros triangulares (bisdisfenoides)  $\{RS_8\}$ . En la figura 1.3 incluye un modelo estructural de la fase  $\beta$ .

La fase  $\gamma$  (o  $C$ ) fue descrita por primera vez por Zachariasen [30] y presenta el tipo estructural  $Th_3P_4$  (simetría cúbica, grupo espacial  $I-43d$ ). Esta fase existe en un rango de composición entre  $R_2S_3$  (o  $R_{8/3}\square_{1/3}S_4$ ) y  $R_3S_4$  ( $\square$  = vacante catiónica), sin ningún tipo de orden a largo alcance de las vacantes catiónicas. Es un tipo estructural muy común que suscita gran interés

debido a las interesantes propiedades eléctricas y magnéticas de sus compuestos [22]. Esta fase es estable en las tierras raras ligeras (La-Dy) por encima de 1200 °C.



**Figura 1.3.** Modelo de la estructura tipo  $\beta\text{-Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  a lo largo de dos orientaciones: a) [010] y b) [001]. Se representa la distribución de los tetraedros  $\{\text{OR}_4\}$  aislados dentro de la celda

tetragonal. Los círculos de color amarillo representan los aniones  $S^{2-}$ , los círculos rojos representan los cationes  $R^{3+}$  y los círculos verdes representan los aniones  $O^{2-}$ .

Su estructura es compleja y puede describirse como cadenas de bisdisfenoides  $\{RS_8\}$  compartiendo aristas, las cuales se encuentran, a su vez, interpenetradas entre sí compartiendo aristas y caras [31].

El tipo estructural  $\varepsilon-Al_2O_3$  para el Yb y el Lu [32], presenta estructura tipo *corindón*, y el  $\theta-Tl_2O_3$  [33] para el Tm y el Yb, conocido como el tipo *C* de los óxidos de las tierras raras, es el único caso en el que los sesquisulfuros adoptan el mismo tipo estructural que los correspondientes óxidos, pero con diferente parámetro de red.

### 1.3. Sulfuros Ternarios

En este tipo de sistemas hay que destacar la existencia de combinaciones intermedias entre tierras raras trivalentes, formuladas como  $(R,R')_2S_3$ , en forma de soluciones sólidas con estructura tipo  $\alpha$  o  $\delta$  de los sulfuros binarios (con variables rangos de homogeneidad según las tierras raras presentes) o como compuestos de estequiometrías y estructuras definidas y distintas a los sesquisulfuros [22,34]. Los sulfuros ternarios formados por combinaciones de tierras raras y metales de transición 3d son una amplia familia de compuestos con propiedades interesantes, debidas a las interacciones entre elementos 3d y 4f, y con tipos estructurales muy variados. Mitchell e Ibers [35] han realizado una revisión estructural de estos calcogenuros, principalmente a partir de estudios de difracción de rayos X de monocristal.

Otro tipo de compuestos ternarios consiste en las combinaciones de tierras raras divalentes – Sm(II), Eu(II), Yb(II) – y trivalentes. Además, el comportamiento estructural de estos cationes divalentes es equivalente a la de los metales alcalinotérreos [22]. La formación de soluciones sólidas con estructura tipo *NaCl* entre los sulfuros de los alcalinotérreos (MS) y los sesquisulfuros de las tierras raras ( $R_2S_3$ ) ha sido descrita extensamente por Patrie y col. [36] a partir de datos de difracción de rayos X de polvo (estructura promedio). El rango de homogeneidad de estas soluciones sólidas depende principalmente de la relación de radios iónicos entre los cationes correspondientes. La introducción de tierras raras trivalentes en la matriz tipo *NaCl* de los sulfuros MS provoca la generación de vacantes catiónicas de acuerdo al siguiente equilibrio de cargas:



Por lo tanto, estos sistemas pueden formularse como  $M_{1-x}R_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$ . En el caso en el que  $M = Mg^{2+}$ , se dan disoluciones sólidas desde el Sm al Lu, con diferentes rangos de composición, mayores cuanto más pequeño es el radio iónico de la tierra rara. No se ha observado mediante la técnica de difracción de rayos X ningún tipo de orden adicional o de nuevas estequiometrías. Además, también se han encontrado otras fases con estequiometrías definidas [22], entre las que destacan las de estructura tipo *espinela*,  $MgR_2S_4$  [37], para  $R = Tm, Yb, Lu$  y  $Sc$ , que presenta una transición al tipo estructural  $Th_3P_4$  a altas presiones [38].

Cuando  $M = Ca$ , se han realizado estudios sobre la existencia de soluciones sólidas con estructura tipo  $Th_3P_4$  con las tierras raras ligeras. El rango de composición varía entre  $R_2S_3$  (o  $R_{8/3}\square_{1/3}S_4$ ) y la composición estequiométrica  $CaR_2S_4$ . En el caso de los lantánidos más pesados (Dy-Lu) se han caracterizado por difracción de rayos X de polvo soluciones sólidas con estructura tipo *NaCl* [37], que presentan amplios rangos de composición (hasta  $\sim 48\%$  atómico en tierra rara). En el caso del Yb y del Lu se observa una distorsión romboédrica de la red cúbica centrada en las caras al ir incrementando el porcentaje en esos elementos dentro de la matriz de CaS. Para altas concentraciones de Yb, se observa la aparición de una superestructura cúbica, con parámetro de red  $a_s = 2a_{NaCl}$  [39], debido al ordenamiento de los cationes en los planos  $\langle 111 \rangle$ . Por otro lado, las fases de estequiometría  $CaR_2S_4$  [40] pueden presentar tres tipos estructurales distintos: del La al Dy se da el tipo estructural  $Th_3P_4$  y del Ho al Lu (incluyendo el Y) se observa el tipo estructural  $Yb_3S_4$  [41] a bajas temperaturas y el tipo  $MnY_2S_4$  [31] (o  $CaTi_2O_4$ ) a altas temperaturas. Cuando  $M = Sr$  o  $Ba$ , no se han descrito soluciones sólidas con contenidos apreciables de alcalinotérreos [37].

A pesar de que muchos de los sistemas anteriormente citados han sido descritos en la bibliografía como soluciones sólidas a partir, principalmente, de observaciones mediante difracción de rayos X, la utilización de la **microscopía electrónica de transmisión** (TEM) y técnicas asociadas ha permitido resolver muchas de estas soluciones sólidas aparentemente homogéneas en forma de series homólogas de fases continuas, cada una de ellas altamente ordenada. Otros sistemas presentan **orden a corto alcance** (SRO) y modulaciones conmensurables o inconmensurables de la estructura base. Más adelante se profundizará en este tipo de sistemas.

#### 1.4. Microscopía Electrónica y Química del Estado Sólido

El conocimiento de la *microestructura* de los sólidos es fundamental en Ciencia de Materiales (disciplina que incluiría, principalmente, Física y Química del Estado Sólido, Metalurgia y Geología) para optimizar tanto los métodos de preparación como las propiedades de los materiales. La **Microscopía Electrónica de Transmisión** (*Transmission Electron Microscopy*- TEM) es la técnica más poderosa para estudiar y caracterizar la microestructura de los materiales, al permitir obtener información a diferentes niveles y de forma complementaria [42].

A través el estudio e interpretación de las imágenes estructurales (*microscopía electrónica de alta resolución – HRTEM*), con resolución a nivel de las distancias interatómicas (normalmente entre 0.1 y 0.2 nm), es posible entender mejor la relación entre la estructura atómica de los materiales (sobre todo en el caso de los sólidos no moleculares) y las propiedades fisicoquímicas que presentan [43-45]. En la mayoría de las ocasiones no es posible asociar de forma directa el contraste de la imagen obtenida con la estructura del sólido, debido a la importante influencia sobre la imagen de los parámetros instrumentales del microscopio, del grosor del cristal o del foco. Por lo tanto, es necesario el empleo de simulaciones de imágenes por ordenador, a partir de la aproximación de multi-capa a la teoría dinámica de  $n$  haces de Cowley y Moodie [43]. Más recientemente se ha logrado llegar al límite de información de los microscopios electrónicos de emisión de campo (hasta  $< 0.1$  nm) obteniendo imágenes interpretables, lo cual permite incluso resolver elementos ligeros como el oxígeno en presencia de otros más pesados. Los tres principales métodos para llegar a este nivel de resolución de punto son la holografía [46], el empleo de correctores del coeficiente de aberración esférica ( $C_s$ ) de las lentes del microscopio [47,48] y la reconstrucción de la fase de la onda tras su interacción con el material objeto de estudio (*exit-wave reconstruction*) [49].

Por otro lado, con un microscopio electrónico pueden obtenerse diagramas de difracción del área iluminada por el haz de electrones, es decir, se puede obtener información de un cristal a nivel muy local [50]. El método convencional para la adquisición de estos diagramas consiste en el empleo de un haz electrones prácticamente paralelo iluminando la muestra, seleccionando el área deseada del cristal mediante una apertura: **difracción de electrones de área seleccionada** (*selected area electron diffraction – SAED*). De esta forma se obtienen diagramas con buena resolución angular pero con pobre resolución espacial, limitada por el diámetro de la apertura de selección de área ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ). Si se emplea un haz convergente

sobre la muestra, se consigue mayor resolución espacial (~10 nm) y los diagramas ofrecen una información detallada de la estructura de la muestra: **microdifracción y difracción de electrones de haz convergente** (*convergent-beam electron diffraction* - CBED) [51-53]. Con esta técnica, los diagramas obtenidos tienen máximos en forma de discos (en lugar de puntos como en SAED), cuyo diámetro depende del ángulo de convergencia. El contraste dentro de los discos ofrece información adicional sobre la simetría del cristal. Entre la gran cantidad de información disponible en los diagramas CBED en la caracterización de materiales cristalinos, puede destacarse lo siguiente: determinación del espesor del cristal, identificación de fases, medida de parámetros y tensiones reticulares, determinación de la celda unidad y determinación del grupo puntual y espacial.

A partir de la introducción de la llamada **Microscopía Electrónica Analítica** [54] a finales de la década de los 70 del siglo XX, puede obtenerse información de la composición química de las muestras, mediante la **espectroscopia de energía dispersiva de rayos X** (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* – XEDS) y la **espectroscopia de pérdida de energía de electrones** (*Electron Energy-Loss Spectroscopy* – EELS). Esta última técnica permite, además, conseguir información adicional [55], como por ejemplo, el grosor de la zona del cristal bajo estudio; entorno químico (índice de coordinación), densidad local de estados y estados de oxidación de los elementos (ELNES – *Energy-Loss Near Edge Structure*); o la función de distribución radial (EXELFS – *Extended Energy-Loss Fine Structure*). Al final de esta memoria se incluye un apéndice que recopila de forma ampliada los detalles de la espectroscopia EELS.

Una de las características esenciales de estas técnicas asociadas al microscopio electrónico consiste en que poseen una alta resolución espacial (normalmente limitada por el diámetro y brillo del haz de electrones) y alta sensibilidad (detección de elementos con una concentración de ~ 0.1 % mediante EELS [42]) lo cual permite la adquisición de información química a nivel local, hasta un área de ~ 1 nm de diámetro.

El desarrollo de la microscopía electrónica en las últimas décadas ha supuesto un considerable avance, a su vez, en la química del estado sólido [43], proporcionando información directa de la estructura de compuestos que no podía ser obtenida mediante otras técnicas. Aún más importante es la observación directa de la estructura local de los sólidos, en lugar de la estructura media determinada mediante difracción de rayos X o de neutrones (técnicas, por otra parte, que han jugado un papel principal en el desarrollo general de la química moderna al permitir la determinación precisa de distancias y ángulos de enlace en las estructuras cristalinas). En este sentido, Wadsley fue uno de los pioneros en la aplicación con

éxito de TEM en el estudio de estructuras complejas y en la reformulación del concepto de no-estequiometría. En colaboración con Allpress y Sanders, examinó los óxidos de Nb/W mediante imágenes de planos de red con una resolución de 0.6 nm [56]. Confirmaron así el modelo estructural por intercrecimiento de diferentes bloques y la presencia de defectos planos, que llevaría a no-estequiometría al tener una composición diferente que la estructura base. Este tipo de defectos se denominaron *planos de cizalladura cristalográfica* (*Crystallographic shear planes – CSP's*).

La introducción del concepto revolucionario de los defectos extensos en la química del estado sólido hizo innecesario recurrir a los modelos clásicos de defectos puntuales para describir las variaciones de composición. Wadsley expone las formas de variación de la estequiometría de un compuesto  $BX_p$  como [57]:

- ***Sustitución, interpolación y sustracción.***
- ***Intercrecimiento estructural*** de fases de composición diferente, si están relacionadas entre sí.
- ***Cizalladura Cristalográfica*** (CS), término que describe formalmente la operación geométrica que permite eliminar cierto número de planos en una estructura, provocando la variación de la relación anión/catión, de la coordinación y de la disposición de los poliedros de coordinación en la estructura [58].

Muchos otros tipos estructurales pueden ser explicados y determinados mediante modelos de defectos extensos sobre una estructura base [59,60], dejando prácticamente obsoletos los modelos de defectos puntuales para describir estequiometrías complejas o “grotescas”. Muchas fases consideradas como desordenadas y no-estequiométricas, gracias, en parte, a estos nuevos conceptos estructurales y al uso generalizado de TEM, pudieron ser consideradas como perfectamente ordenadas. El concepto revolucionario de ***orden-desorden***, es decir, generación de estructuras ordenadas a partir de la aplicación de defectos extensos en una estructura base, ha llevado a definir la no-estequiometría de forma diferente. En definitiva, un compuesto *estequiométrico* es aquél que posee una composición fija en equilibrio termodinámico, pero no limitada a las relaciones clásicas de números enteros (por ejemplo, un compuesto  $A_pB_q$  con  $p$  y  $q$  enteros, que pueden tomar valores, en principio, desde uno a infinito). Una fase *no-estequiométrica* presenta composición variable dentro de un rango de composición en equilibrio termodinámico, con la presencia de defectos estructurales.

La descripción y comprensión de las estructuras cristalinas puede facilitarse a través del empleo de relaciones estructurales entre una estructura aparentemente compleja y una base geoméricamente más simple. Hyde y Andersson [31] han demostrado que mediante la

aplicación regular de operaciones geométricas sencillas tales como *traslación* (inicialmente propuesta por Wadsley y que justifica el fenómeno CS), *rotación* y *reflexión*, a estructuras simples, es posible generar y describir otras estructuras moduladas (o superestructuras) más complejas. Un ejemplo importante es el denominado ***maclado químico a nivel de celda unidad*** (*Chemical Twinning* – CT) [60], el cual será descrito en mayor detalle más adelante. La aplicación irregular de estas operaciones da lugar a la formación de estructuras con defectos extensos desordenados, que justifican las variaciones de composición.

Tal como se indicó anteriormente al describir los sulfuros ternarios de las tierras raras, el empleo de TEM y de la difracción de electrones sobre soluciones sólidas aparentemente homogéneas ha demostrado que muchas de ellas son, en realidad, series de fases ordenadas, que pueden derivarse de la estructura base a partir de algunas de las operaciones cristalográficas señaladas previamente [60]. En otros casos, se ha observado la existencia de orden a corto alcance (SRO), con descomposición en forma de mezcla de fases, como es el caso del sistema Mn-Y(o Yb)-S [61], o con aparición de una estructura derivada de la estructura base, como en el sistema Ca-Y-S [62], en el que se genera una fase romboédrica derivada del tipo estructural tipo *NaCl*. Además, existen soluciones sólidas que alcanzan orden parcial a larga distancia en forma de estructuras moduladas commensurables o incommensurables, como la solución sólida Yb(III)-Yb(II)-S [41].

### 1.5. Pigmentos Inorgánicos Basados en Tierras Raras

Se conocen pocos compuestos inorgánicos basados en elementos de tierras raras que se usen en el campo de los pigmentos. El más común es el  $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$ , donde la estabilización de aproximadamente un 3-5% de Pr(IV) en la estructura tipo *zircón* origina el mejor pigmento amarillo para la industria cerámica [4]. La mayoría de los pigmentos inorgánicos industriales contienen metales tóxicos en su composición [63], como es el caso del Pb, Co o Cd, por lo que parece necesario el desarrollo de nuevos materiales que mantengan o superen las propiedades de los pigmentos tradicionales y que resulten más seguros y ecológicos. Las tierras raras son buenos candidatos para ello, debido a su baja toxicidad y a que pueden producir fenómenos de absorción eficientes a través de bandas de transferencias de carga o de transiciones f-d.

En la búsqueda de nuevos pigmentos inorgánicos más ecológicos basados en elementos de tierras raras cabe destacar como logro más relevante el conseguido por la empresa Rhodia al utilizar el  $\gamma$ - $Ce_2S_3$  [64,65] como pigmento rojo en plásticos, siendo mucho menos tóxico que

el material más común en estas aplicaciones, Cd(S,Se). Como se comentó anteriormente, el  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> presenta un rango de composición variable entre Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, por lo que podría formularse como Ce<sub>3-x</sub>□<sub>x</sub>S<sub>4</sub>. Se ha podido modular el color rojo de este compuesto dopándolo con metales alcalinos en diferentes proporciones [66], suponiendo la eliminación de vacantes catiónicas y la sustitución parcial de átomos de Ce. El origen del color en el  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ha sido estudiado por Perrin y Wimmer [67], mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). El color se debe en el compuesto puro y dopado con los metales alcalinos a transiciones  $f \rightarrow d$  localizadas (desde el estado 4f a la banda de conducción, que consiste principalmente en el estado 5d del Ce). Debido a que la fase  $\gamma$  de los sesquisulfuros de los lantánidos ligeros se prepara a alta temperatura, se han buscado métodos para lograr su estabilización a menores temperaturas y optimizar así su fabricación a nivel industrial [68-72].

Otros sistemas basados en elementos de tierras raras con aplicaciones como pigmentos inorgánicos son los oxinitruros de La y Ca (color amarillo: Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TaO<sub>2-x</sub>N<sub>1+x</sub>) [73], los oxinitruros de tierras raras y W (color amarillo y marrón) [74], flúor-sulfuros de tierras raras (RSF) y metales alcalinos (R<sub>2</sub>AF<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, cuyo color varía del amarillo al rojo según la tierra rara empleada) [75] o fosfatos de diferentes elementos lantánidos (color amarillo y verde) [76].

En esta memoria se recogen los resultados de la caracterización de 4 sistemas diferentes, basados en sulfuros ternarios de tierras raras, con posible aplicación como pigmentos inorgánicos. Su descripción se ha distribuido en 3 capítulos diferentes, de acuerdo a la composición química y al color de las soluciones sólidas estudiadas. Previamente, se indican los objetivos concretos de este trabajo de investigación y las técnicas experimentales empleadas. Después de la descripción y discusión de los sistemas estudiados, se ha incluido una discusión integradora y unas conclusiones generales. Esta memoria se ha realizado siguiendo el *formato de publicaciones*, por lo que se incluyen al final los artículos publicados y enviados que ha producido este trabajo de investigación, de los cuales se hace un resumen en los capítulos correspondientes a cada sistema. Se ha considerado conveniente añadir, además, un apéndice sobre la técnica de EELS en la parte final de la memoria, debido a su alta complejidad y su relativamente reciente disponibilidad, desarrollo y aplicación.

## REFERENCIAS

- [1] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté, Barcelona (1976), 527-528.
- [2] F. Szabadvary, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 11, North-Holland, Amsterdam (1988), 33-80.
- [3] L. Niinistö, en *Rare Earths*, ed. R. Sáez y P.A. Caro, Editorial Complutense, Madrid (1998), 25-42.
- [4] P. Maestro, en *Rare Earths*, ed. R. Sáez y P.A. Caro, Editorial Complutense, Madrid (1998), 317-332.
- [5] P. Maestro, D. Huguenin, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 520-528.
- [6] M. Leskelä, *J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 702-708.
- [7] P.N. Kumta, S.H. Risbud, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 1135-1158.
- [8] E.G. Scharmer, M. Leiss, G. Huber, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 1071-1076.
- [9] N.V. Gracheva, Y.I. Krasilov, N.T. Kuznetsov, A.V. Potemkin, V.K. Slovyanskikh, V.V. Sokolov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 31, 8, (1986) 1122-1124.
- [10] M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, M. Tammenmaa, *Chemtronics*, 3 (1988) 113-115.
- [11] M. Pham-Thi, *J. Alloys Compd.*, 225 (1995) 547-551.
- [12] H. Choi, C.H. Kim, C.H. Pyun, S.J. Kim, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 101-107.
- [13] H. Choi, C.H. Kim, C.H. Pyun, S.J. Kim, *J. Lumin.*, 82 (1999) 25-32.
- [14] S. Xiaolin, H. Guangyan, D. Xinyong, X. Dong, Z. Guilan, T. Guoqing, C. Wenju, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001) 807-810.
- [15] B. Sun, G. Yi, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1194-1198.
- [16] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, *J. Lumin.*, 111 (2005) 139-145.
- [17] A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh, A.V. Golubkov, I.A. Smirnov, *J. Alloys Compd.*, 219 (1995) 172-175.
- [18] T. Takeshita, K.A. Gschneider, B.J. Beaudry, *J. Appl. Phys.*, 57, 10, (1985) 4633-4637.
- [19] E.F. Westrum, R. Burriel, J.B. Gruber, P.E. Palmer, B.J. Beaudry, W.A. Plautz, *J. Chem. Phys.*, 91, 8, (1989) 4838-4848.
- [20] K. Westerholt, H. Bach, R. Wendemuth, S. Methfessel, *Solid State Commun.*, 31 (1979) 961-965.
- [21] a) J. Flahaut, P. Laruelle, en *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, ed. L. Eyring, vol III, Pergamon Press, (1968) 149-208; b) J. Flahaut, en *Progress in the*

*Science and Technology of the Rare Earths*, ed. L. Eyring, vol III, Pergamon Press, (1968) 209-283.

[22] J. Flahaut, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979), 1-88.

[23] C.T. Prewitt, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7 (1969) 1090-1093.

[24] D. Carré, P. Laruelle, P. Besançon, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C270 (1970) 537-539.

[25] P. Besançon, D. Carré, M. Guittard J. Flahaut, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C271 (1970) 679-682.

[26] T. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.*, 175 (1991) 309-319.

[27] P. Besançon, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 232-240.

[28] P. Besançon, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.*, B29 (1973) 1064-1066.

[29] T. Schleid, F.A. Weber, *Z. Kristallogr.* 213 (1998) 32.

[30] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 2 (1949) 57-60.

[31] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989).

[32] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 89 (1990) 237-259.

[33] P. Patrie, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 1300.

[34] D. Carré, J. Flahaut, P. Khodadad, P. Laruelle, N. Redier, V. Van Tien, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 321-336.

[35] K. Mitchell, J.A. Ibers, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 1929-1952.

[36] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 2 (1965) 187-198.

[37] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 258 (1964) 2585-2586.

[38] K. Hirota, N. Kinomura, S. Kume, M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976), 227-232.

[39] Z. El Fadli, P. Lemoine, A. Tomas, F. Boron-Verduraz, M Guittard, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 671-678.

[40] M. Patrie, J. Flahaut, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 26 (1967) 395-398.

[41] L.C. Otero Díaz, B.G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, B39 (1983) 569-575.

[42] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 1-4, Plenum Press, New York (1996).

[43] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring (eds), *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press, Oxford (1988).

[44] J.C.H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1988).

[45] D.J. Smith, *Rep. Prog. Phys.*, 60 (1997) 1513-1580.

- [46] H. Lichte, *Ultramicroscopy*, 38 (1991) 13-22.
- [47] M. Haider, G. Braunshausen, E. Shwann, *Optik*, 99 (1995) 167-179.
- [48] J.L. Hutchison, J.M. Titchmarsh, D.J.H. Cockayne, C.J.D. Hetherington, A.I. Kirkland, H. Sawada, *Ultramicroscopy*, 103 (2005) 7-15.
- [49] W.M.J. Coene, A. Thust, M. Op de Beek, D. Van Dyck, *Ultramicroscopy*, 64 (1996) 109-135.
- [50] J.M. Cowley (ed), *Electron Diffraction Techniques*, vol I y II, IUCr, Oxford University Press, Oxford (1992).
- [51] M. Tanaka, M. Terauchi, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, Jeol-Maruzen, Tokio (1985).
- [52] J.C.H. Spence, J.M. Zuo, *Electron Microdiffraction*, Plenum Press, New York (1992).
- [53] P. Morniroli, J.W. Steeds, *Ultramicroscopy*, 45 (1992) 219-239.
- [54] J.J. Hren, J.I. Goldstein, D.C. Joy (eds), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1979).
- [55] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1996).
- [56] J.G. Allpress, J.V. Sanders, A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 1156-1164.
- [57] A.D. Wadsley, en *Non-stoichiometric Compounds*, L. Mandelcorn (ed), Academic Press, New York (1964), 98.
- [58] A.D. Wadsley, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5 (1955) 165.
- [59] B.G. Hyde, A.N. Bragshaw, S. Andersson, M. O'Keeffe, *Annual Review of Materials Science*, 4 (1974) 43-92.
- [60] B.G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C.M. Plug, M. O'Keeffe, *Prog. Solid State Chem.*, 12 (1979), 273-327.
- [61] M. Bakker, C.M. Plug, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 49-57.
- [62] R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, J.G. Thompson, *J. Solid State Chem.*, 111 (1994) 283-293.
- [63] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, VCH, Weinheim, (1993).
- [64] P. Maestro, *E. P. Pat.*, No. 0203838, 30 Abril 1985.
- [65] J.N. Berte, en *High Performance Pigments*, H.M. Smith (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, (2002), 27-40.
- [66] R. Mauricot, P. Gressier, M. Evain, R. Brec, *J. Alloys Compd.*, 223 (1995) 130-138.
- [67] M.A. Perrin, E. Wimmer, *Phys. Rev. B*, 54(4) (1996) 2428-2435.

- [68] F. Marrot, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, P. Maestro, *J. Alloys Compd.*, 259 (1997) 145-152.
- [69] S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, *J. Mater Chem.*, 7(8) (1997), 1541-1547.
- [70] S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, *J. Alloys Compd.*, 269 (1998) 98-106.
- [71] S. Roméro, A. Mosset, P. Macaudière, J.C. Trombe, *J. Alloys Compd.*, 302 (2000) 118-127.
- [72] J.C. Trombe, M. Verelst, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 66-69.
- [73] M. Jansen, H.P. Letschert, *Nature*, 404 (2000), 980-982.
- [74] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J.Y. Kempf, P. Macaudière, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 45-48.
- [75] A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, P. Macaudière, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 223-230.
- [76] T. Masui, H. Tategaki, S. Furukawa, N. Imanaka, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 112 (2004) 646-649.

## 2- OBJETIVOS

Tal como se ha indicado en la introducción general de esta memoria, los sulfuros de los elementos de las tierras raras presentan interesantes y complejas características estructurales. A su vez, una de las nuevas aplicaciones de estos compuestos es la de pigmentos inorgánicos en plásticos y pinturas (su aplicación en materiales cerámicos es inviable debido a las altas temperaturas de procesamiento de los mismos, que provocarían la degradación del sulfuro en presencia del oxígeno del aire), al presentar buenas propiedades ópticas y resultar más seguros y ecológicos que los pigmentos tradicionales. Por lo tanto, los objetivos concretos de este trabajo de investigación son los siguientes:

- **Síntesis de sulfuros ternarios basados en elementos de tierras raras:** se prepararán diferentes soluciones sólidas  $MS-R_2S_3$  ( $M = Mg, Ca$ ;  $R = Ce, Nd, Yb$ ) coloreadas, con posibles aplicaciones como pigmentos inorgánicos en plásticos. Se pretende la optimización de las condiciones de síntesis empleadas (tiempo y temperatura, naturaleza del material de partida, flujo de gases empleados).
- **Caracterización estructural y microestructural de las muestras obtenidas:** se utilizará para ello **TEM y técnicas asociadas** para identificar las fases presentes (diagramas de difracción de electrones) y estudiar a nivel local su estructura y microestructura, junto al análisis químico a partir de las técnicas espectroscópicas disponibles en el microscopio electrónico (*XEDS* y *EELS*); la **difracción de Rayos X de polvo** (XRPD) para la identificación de las fases presentes y el refinamiento de los parámetros de red; **SEM** (*Scanning Electron Microscopy – Microscopía electrónica de barrido*) para observar la morfología de las partículas que componen cada muestra y el tamaño medio de las mismas.
- **Caracterización colorimétrica:** a partir de espectros de **reflectancia difusa** en el rango del espectro visible ( $\lambda = 400 - 700$  nm) de las muestras obtenidas se caracterizará el color de las mismas de forma objetiva, mediante los valores de las coordenadas  $L^*-a^*-b^*$  y su variación con la composición química. Estos valores definen también la calidad del color en cada caso, lo cual es importante de cara a

las posibles aplicaciones como pigmentos inorgánicos. En el próximo capítulo (*Procedimiento Experimental*) se describirá la técnica de *colorimetría* en mayor detalle.

Los sistemas que han sido objeto de estudio son sulfuros ternarios basados en elementos de tierras raras. Todos ellos forman soluciones sólidas en amplios márgenes de composición, comportándose cada uno de ellos de diferente forma desde el punto de vista estructural.

- **Sistema Ce-Nd-S-O:** En este caso se trata de una solución sólida que presenta el tipo  $\beta$  de los sulfuros de las tierras raras, y puede describirse de la siguiente forma:  $[\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y]_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ). El sistema tiene color rojo, que varía con la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$ .
- **Sistema Ca-Nd-S:** La introducción de  $\text{Ca}^{2+}$  en la matriz de  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  sugiere el siguiente equilibrio de cargas:  $2\text{Nd}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ , lo cual supone la eliminación de vacantes catiónicas del sistema. Esta solución sólida puede describirse como  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$ , en un rango de composición  $0 \leq y \leq 0.50$ , observándose la estabilización de la fase  $\gamma$  de los sulfuros de tierras raras a baja concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ .
- **Sistema Ca-Yb-S:** La introducción de  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz tipo *NaCl* del CaS supone la generación de vacantes catiónicas de acuerdo al equilibrio de cargas señalado anteriormente en la introducción:  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ . Esta solución sólida puede describirse como  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$ , habiéndose preparado diferentes muestras en el rango de composición  $0 \leq x \leq 0.30$ .
- **Sistema Mg-Yb-S:** Esta solución sólida puede formularse, de forma análoga al sistema Ca-Yb-S, como  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$ . El rango de composiciones estudiado es  $0 \leq x \leq 0.75$ . Además, cuando  $x > 0.75$ , se observa la existencia de 4 nuevas fases de *maclado químico a nivel de celda unidad (CT)*, derivadas del tipo estructural *NaCl*, las cuales se caracterizarán mediante la utilización de imágenes de HRTEM y de diagramas de microdifracción de electrones

### 3- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1- Preparación de las muestras

La obtención de sulfuros metálicos debe realizarse en ausencia de oxígeno, para evitar la aparición de fases que contengan altas concentraciones de este elemento en su composición (por ejemplo, oxisulfuros o sulfatos). Se han descrito un gran número de métodos para la preparación de sulfuros de elementos de tierras raras [1]. Hay diversas razones que justifican la existencia de este gran número de métodos de síntesis. En primer lugar, hay que tener en cuenta razones históricas. Cuando se empezaron a estudiar estos sulfuros los únicos materiales de partida disponibles eran los óxidos de tierras raras ( $R_2O_3$ ) y algunas sales. Actualmente también pueden utilizarse las tierras raras en estado metálico y hacerlas reaccionar con diferentes compuestos. Sin embargo, la pureza de los óxidos suele ser mayor que la de los metales de tierra rara, por lo cual se utilizan en la síntesis de sulfuros cuando se requiere un producto final de alta pureza.

En segundo lugar, hay que destacar la diversidad del comportamiento químico de los elementos de tierras raras, especialmente en el caso del Sm, Eu, Tm e Yb, que presentan dos estados de valencia (II y III) en contraste con los restantes elementos de este grupo, que son trivalentes en los sulfuros (el estado tetravalente no se observa en este tipo de compuestos).

Por último, el gran número de métodos de síntesis existentes se debe también a la alta estabilidad térmica de los sulfuros de tierras raras. Por lo tanto, las reacciones químicas que tengan que ver con estos compuestos requieren el uso de técnicas de alta temperatura, las cuales no son siempre fácilmente asequibles. En consecuencia, se han propuesto métodos alternativos que permiten rebajar la temperatura del tratamiento de manera significativa.

A continuación, se describirán los métodos más comunes para la obtención de sulfuros de los elementos de tierras raras [1]:

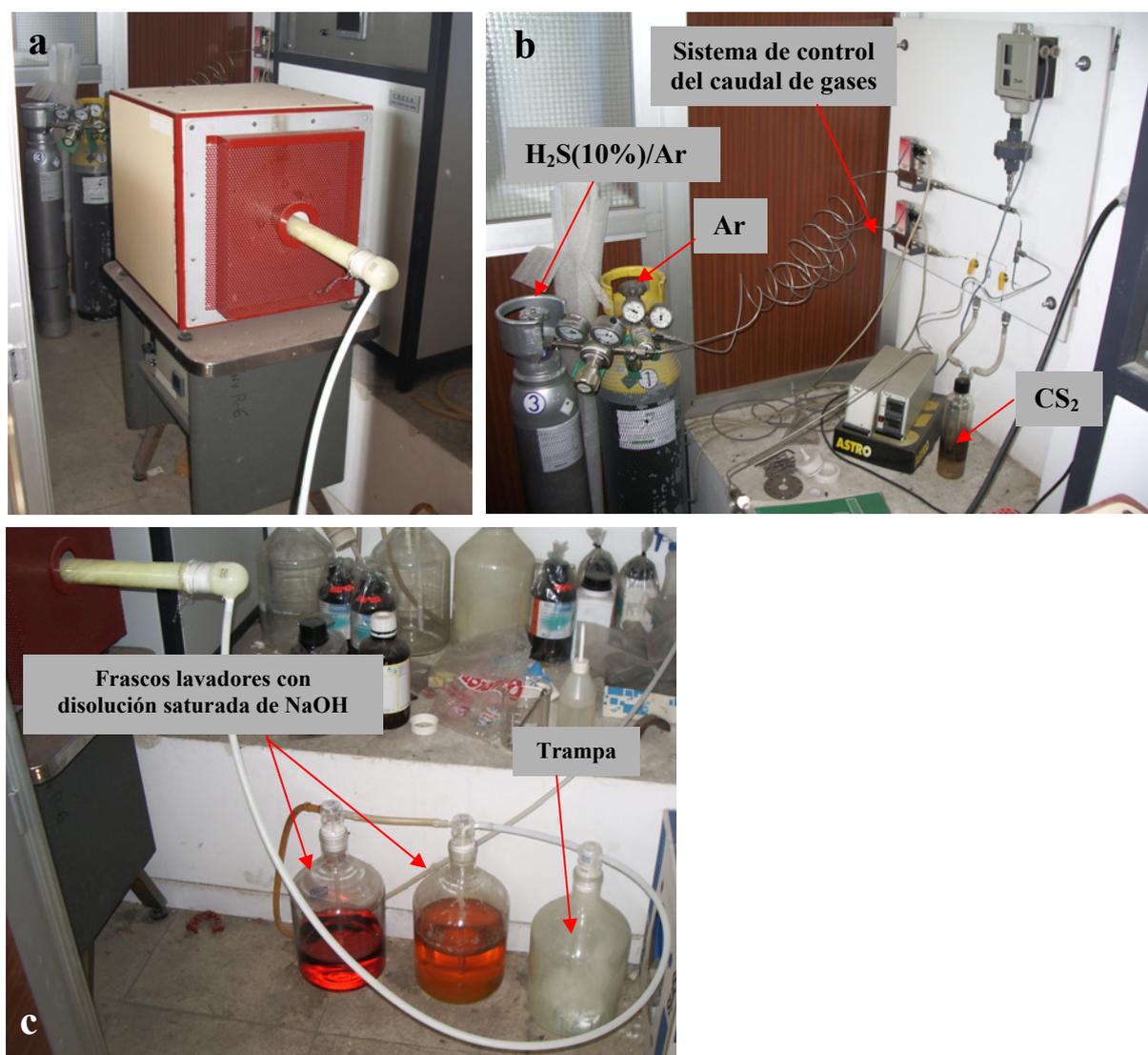
- ***Combinación directa de los elementos.*** Se realiza en una ampolla de cuarzo cerrada a vacío. No es necesaria la aplicación de altas temperaturas normalmente ( $T \leq 1000$  °C) pero, tal como se indicó anteriormente, no es el método más adecuado cuando se necesitan productos finales de alta pureza.

- **Acción del sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) sobre los óxidos ( $R_2O_3$ ).** Normalmente se requiere la utilización de alta temperatura ( $T \geq 1500$  °C), con hornos eléctricos o de inducción preparados para aplicar flujos controlados de  $H_2S$  sobre los óxidos contenidos en crisoles de grafito.
- **Acción del sulfuro de carbono ( $CS_2$ ) sobre los óxidos ( $R_2O_3$ ).** Al preparar los sulfuros de los elementos de tierras raras a partir del método indicado anteriormente se observó la formación de sulfuro de carbono como intermedio de la reacción, el cual es necesario para la eliminación rápida y completa del oxígeno. Henderson y col. [2] demostraron que, desde el punto de vista termodinámico, la reacción con  $CS_2$  es más favorable que con  $H_2S$ , ya que la variación de energía libre ( $\Delta G$ ) era mayor. Por lo tanto, el empleo de este reactivo es una interesante alternativa para la síntesis de sulfuros de tierras raras [3].
- **Acción del  $H_2S$  sobre sales de tierras raras.** Generalmente se consigue rebajar la temperatura del tratamiento ( $T \leq 1000$  °C) respecto a la utilización de óxidos  $R_2O_3$  como material de partida.

El método de síntesis empleado en este trabajo ha sido la reacción de  $H_2S$  y  $CS_2$  sobre los **nitratos** correspondientes en cada sistema. De esta forma se pueden aplicar temperaturas moderadas ( $T \leq 1000$  °C). La elección de los nitratos como materiales de partida se ha realizado tras comprobar experimentalmente que producían compuestos con colores más vivos que otros materiales como los acetatos y carbonatos, lo cual da a lugar a posibles pigmentos de mayor calidad. Esto se debe a que no quedan restos de carbono del material de partida sobre las partículas del producto final.

Desde el punto de vista experimental, los materiales de partida, colocados en navecillas de grafito, fueron tratados en un horno tubular (Figura 3.1.a) bajo diferentes flujos controlados de  $H_2S(10\%)/Ar$  y  $Ar$  burbujeando en  $CS_2$  (Figura 3.1.b). Estas corrientes de gas se mantienen mientras el horno alcanza la temperatura de reacción deseada y durante el tiempo de tratamiento especificado. Para evitar la oxidación del producto final, el enfriamiento se realiza bajo una corriente de  $Ar$ . Las condiciones específicas de temperatura, tiempo de tratamiento y flujos de gases se indican en la sección de *Resultados* para cada uno de los sistemas estudiados. Hay que señalar que los gases a la salida del horno tubular son recogidos en tres frascos lavadores (Figura 3.1.c): el primero de ellos es una trampa que

además contiene lana de vidrio para evitar que partículas sólidas bloqueen las vías de salida; los otros dos contienen una solución saturada de NaOH para neutralizar el  $\text{H}_2\text{S}$  saliente. Además, el burbujeo observado en estos frascos lavadores es el mecanismo de control utilizado para comprobar el paso efectivo del gas y la ausencia de fugas o de obstrucción de alguna vía.



**Figura 3.1.** a) Reactor utilizado para la preparación de las muestras objeto de estudio en este trabajo; b) Bombonas de  $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}$  y de  $\text{Ar}$ , junto con el sistema de control del caudal de los gases y el frasco lavador que contiene  $\text{CS}_2$  líquido, sobre el cual se hace burbujear  $\text{Ar}$ ; c) Frascos lavadores a la salida del horno. La disolución saturada de NaOH adquiere color anaranjado a medida que se va disolviendo  $\text{H}_2\text{S}$  (con formación de  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

### 3.2- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los equipos utilizados y la información obtenida a partir de ellos son los siguientes:

- **JEM 2000 FX:** (voltaje de aceleración de 200 kV y resolución de punto de 0.310 nm) Se ha utilizado para explorar el espacio recíproco de las muestras (identificación y caracterización de fases presentes mediante diagramas de SAED) y para análisis químico mediante XEDS, al estar el microscopio equipado con un analizador *LINK ISIS 300*.
- **Philips CM200 FEG:** (200 kV, resolución de punto de 0.235 nm y fuente de electrones de emisión de campo) Se ha utilizado para la obtención de diagramas de difracción electrones (SAED y microdifracción), para análisis mediante XEDS (analizador *EDAX DX4*) y para estudios de EELS y EFTEM (*Energy-Filtered TEM*) al estar equipado con un *GIF 200 (Gatan Image Filter)*.
- **JEM 4000 EX:** (400 kV y resolución de punto de 0.180 nm) Se ha utilizado para la obtención de imágenes de HRTEM de las muestras (microscopio equipado con una cámara CCD y una cámara de TV)
- **JEM 3000 F:** (300 kV, resolución de punto de 0.170 nm y fuente de electrones de emisión de campo) Se ha utilizado para la obtención de imágenes de HRTEM (microscopio equipado con una cámara CCD). También se han obtenido análisis químicos mediante XEDS (analizador *LINK ISIS 300*).

Las muestras para las observaciones mediante TEM se prepararon a partir de suspensiones en butanol o acetona de los compuestos obtenidos, las cuales fueron dispersadas en ultrasonidos. A continuación se deposita una gota de la dispersión sobre una rejilla de cobre recubierta con una capa de carbono agujereada.

Para realizar un análisis detallado de las imágenes de HRTEM, es necesario obtener imágenes simuladas de la estructura mediante cálculos por ordenador. Se calculan las imágenes a diferentes valores de espesor del cristal ( $t$ ) y de desenfoque del microscopio ( $\Delta f$ ). Para ello se ha utilizado el paquete de cálculo *NCEMSS* [4], que se basa en la aproximación de multi-capa (*multi-slice*) a la teoría dinámica de  $n$  haces de Cowley y Moodie [5].

### 3.3- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizaron los siguientes equipos:

- **JEM 6400**: operando a 20 kV de voltaje de aceleración.
- **JEM 6335 F**: operando a 30 kV de voltaje de aceleración y a una distancia de trabajo de 15 mm (fuente de electrones de emisión de campo).

### 3.4- Difracción de Rayos X de polvo (XRPD)

Los diagramas de XRPD se han obtenido con un difractor **Philips X'Pert**, en un rango de  $2\theta$  comprendido entre 5-120°. Se empleó la radiación Cu  $K\alpha_1$  en todos los casos y en las muestras se agregó Si (5N) como patrón interno. Los parámetros de red de las muestras se refinaron mediante análisis por mínimos cuadrados.

### 3.5- Colorimetría

Los principios de la **colorimetría** se basan en la idea de la mezcla aditiva de colores [6,7]. Mediante la elección de tres colores de referencia adecuados es posible producir todos los colores perceptibles por el sistema nervioso humano y fracciones de estas referencias pueden utilizarse para realizar una descripción cuantitativa del color en cuestión. Existen tres tipos de señales procedentes del ojo humano, cuyas respuestas espectrales en función a la longitud de onda de la iluminación se conocen en la actualidad. Con el fin de cuantificar la respuesta a los estímulos de color, los valores de las funciones colorimétricas del ojo han sido normalizados e incorporados a la definición del *observador patrón* de la CIE (*Comisión Internacional de la Iluminación*), característico de un “observador humano medio normal” [8]. Se definen así las *respuestas de las tres funciones cromáticas* del observador humano a lo largo del espectro visible (380 - 780 nm): *r* (rojo), *g* (verde) y *b* (azul). A partir de estas funciones tricromáticas reales se definieron las funciones colorimétricas CIE  $x'(\lambda)$ ,  $y'(\lambda)$ ,  $z'(\lambda)$ . Debido a que los receptores para la percepción del color no están distribuidos uniformemente en el ojo humano, se ofrecen dos *observadores patrón* según el ángulo sólido de la observación: 2° o 10°. Estas funciones colorimétricas permiten convertir un espectro de

reflectancia ( $\rho(\lambda)$ ) en tres números que *identifican un color o una fuente luminosa*: X Y Z, llamados *valores triestímulo*. Por lo tanto, estas coordenadas se obtienen multiplicando las funciones colorimétricas CIE con el espectro de reflectancia de la muestra a lo largo de todo el espectro visible. Debido a que las *fuentes de iluminación* no tienen una distribución espectral constante ( $S(\lambda)$ ), es necesario tenerla en cuenta [7,8]:

$$X = \sum_{400nm}^{700nm} x'(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Y = \sum_{400nm}^{700nm} y'(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Z = \sum_{400nm}^{700nm} z'(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

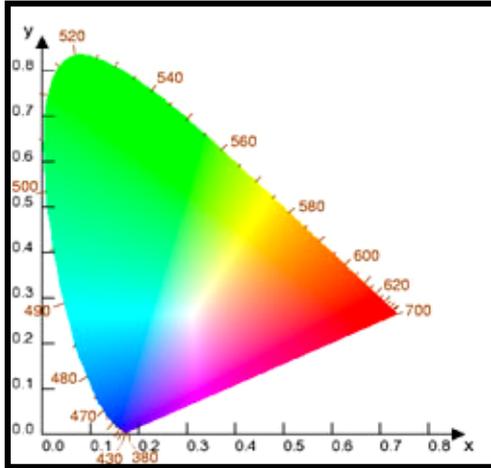
Existen varios iluminantes patrón, siendo los más comunes el iluminante *D65*, que se corresponde a luz natural (6504 K) y el iluminante *A*, que se corresponde a luz incandescente.

Los *valores triestímulo XYZ* permiten identificar un color con precisión pero la correlación directa con la evaluación visual suele ser difícil. El valor Y está bastante conforme con la observación de la *claridad*, pero los valores X y Z no se aproximan fácilmente a los criterios de tono y de saturación. La CIE recomendó entonces el uso de un *diagrama de cromaticidad* [8] para identificar los aspectos cromáticos con independencia de la claridad, proponiendo el empleo de las coordenadas *x, y, z*:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

El diagrama de cromaticidad supone una representación visual gráfica de los colores, utilizando los valores *x* e *y* como ejes (ver Figura 3.2). En el interior de este diagrama se representan todos los colores posibles, observándose también el punto blanco neutro de la fuente de igual energía.

Una de las principales desventajas del empleo de los diagramas de cromaticidad radica en que no se trata de un espacio colorimétrico fisiológicamente equidistante, es decir, que la misma distancia en diferentes zonas del espacio colorimétrico no se corresponde con la diferencia de colores percibida. Para la caracterización de pigmentos y otras aplicaciones comerciales es necesario emplear otro conjunto de coordenadas de color.



**Figura 3.2.** Diagrama de cromaticidad CIE.

El sistema más utilizado es el espacio colorimétrico *CIELAB* [8], cuyas coordenadas pueden calcularse a partir de  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . En este caso, se obtiene un sistema tridimensional para la identificación del color. El sistema *CIELAB* puede referenciarse mediante coordenadas rectangulares ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) o coordenadas polares ( $L^*$ ,  $C^*$ ,  $h$ ). A lo largo de esta memoria se hará uso del primer tipo de coordenadas de color. La coordenada  $L^*$  representa la luminosidad del color, desde  $L^* = 0$  (negro) a  $L^* = 100$  (blanco);  $a^*$  representa el componente cromático rojo (valores positivos)- verde (valores negativos);  $b^*$  representa el componente cromático amarillo (valores positivos)- azul (valores negativos). En la Figura 3.3 se muestra un esquema del espacio *CIELAB*. En el caso de las coordenadas polares,  $L^*$  representa también la claridad,  $C^*$  representa la saturación (o croma) y  $h$  representa el ángulo de tono (o tonalidad cromática).

Las medidas de reflectancia difusa en el rango visible del espectro ( $\lambda \sim 400 - 700$  nm) se han realizado en este trabajo con un *espectrómetro Luci 100*, utilizando el observador patrón de  $10^\circ$ , el iluminante patrón D65 y una geometría de observación  $d/8^\circ$ . El espectrómetro mide la energía luminosa reflejada por la muestra en intervalos de longitud de onda fijos, recogiendo así un espectro de reflectancia difusa [9]. Se recoge del objeto también el componente de energía especular (brillo), por lo cual la medida comprenderá el color debido a la material colorante así como el brillo de la muestra. En la figura 3.4 se incluye un esquema de la *geometría de medición difusa  $d/8^\circ$*  (el detector mide la luz reflejada en un ángulo de  $8^\circ$  respecto a la muestra).

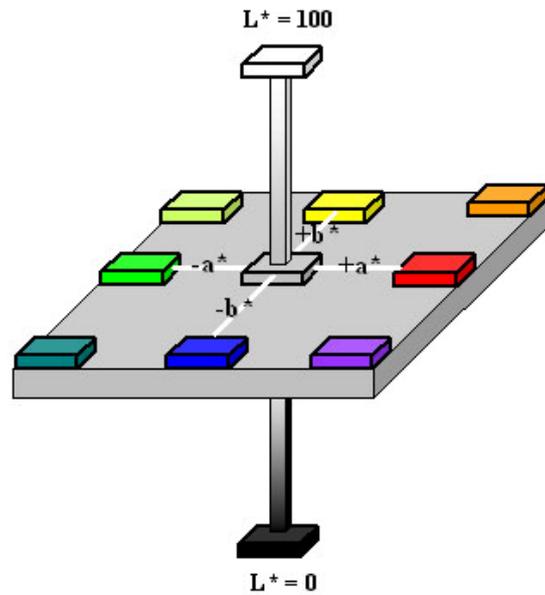


Figura 3.3. Espacio colorimétrico CIELAB.

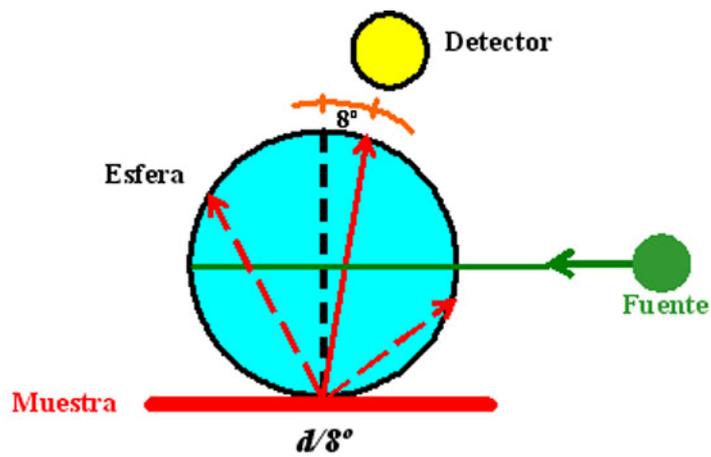


Figura 3.4. Esquema de la *geometría de medición difusa d/8°* empleada para la obtención de espectros de reflectancia difusa. El ángulo de observación puede variarse normalmente entre 0 y 10°.

**REFERENCIAS**

- [1] M. Guittard, J. Flahaut, en *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, ed. G. Meyer y L.R. Morss, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1991), 321-352.
- [2] J.R. Henderson, M. Muramoto, E. Loh, J.B. Gruber, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 3347-3356.
- [3] M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Uemura, K. Shimakage, *J. Alloys Compd.*, 374 (2004) 112-115.
- [4] R. Kilaas, *NCEMSS 1.8 (X-Window)* (2000).
- [5] P.G. Shelf, M.A. O'Keefe, en *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, ed. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, Oxford University Press, Oxford (1988), 244-307.
- [6] G. Buxhaum, *Industrial Inorganic Pigments*, VCH, Weinheim, (1993).
- [7] A. Tücks, H.P. Beck, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 1145-1156.
- [8] A. Chrisment, *Color y Colorimetría*, Editions 3C Conceil, París (1998).
- [9] R. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, Wiley, Chichester (2000), 17.

## 4- RESULTADOS

En este capítulo se describirán los resultados y conclusiones obtenidas para cada uno de los sistemas caracterizados en este trabajo. Se dividirá en tres secciones temáticas (con diferentes apartados a su vez), de acuerdo a la composición química y al color de las correspondientes soluciones sólidas. Se incluirá en cada caso una introducción, los objetivos concretos y las conclusiones obtenidas y se hará referencia a las publicaciones a las que ha dado lugar el trabajo presentado, las cuales se incluyen al final de cada sección. También se han añadido resultados sin publicar o que no han sido incluidos en los artículos referidos.

Las secciones de las que consta este capítulo son las siguientes:

**4.1- *Sistema Ce-Nd-S-O***

**4.2- *Soluciones sólidas Ca-R-S (R = Nd, Yb)***

**4.2.1- *Sistema Ca-Nd-S***

**4.2.2- *Sistema Ca-Yb-S***

**4.3- *Sistema Mg-Yb-S***

**4.3.1- Fases tipo *NaCl-espinela***

**4.3.2- Fases con estructura de *maclado químico a nivel de celda unidad***

#### 4.1- SISTEMA Ce-Nd-S-O

El interés del sesquisulfuro de cerio ( $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) como pigmento inorgánico rojo se señaló anteriormente en la *Introducción General* [1,2]. Este pigmento posee buena estabilidad térmica, opacidad y dispersabilidad, lo cual le convierte en un buen candidato para sustituir a los materiales actuales, con metales más tóxicos en su composición [3].

El sistema Ce-Nd-S-O es una solución sólida que puede describirse de la siguiente manera:  $(Ce_{1-y}Nd_y)_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Se prepararon 6 muestras en el rango de composición  $0 \leq y \leq 0.70$ . El *objetivo principal* de este trabajo es la caracterización estructural y microestructural de este sistema mediante TEM y técnicas asociadas. También se pretende una caracterización colorimétrica mediante espectros de reflectancia difusa en el rango visible ( $\lambda = 400-700$  nm) de las muestras preparadas, para observar la variación del color con la composición de la solución sólida y comprobar la calidad del mismo. De esta manera puede evaluarse su posible aplicabilidad como pigmento inorgánico en plásticos. Parte de los resultados obtenidos en el estudio de esta solución sólida se recogen en la *Publicación 1* incluida en la parte final de esta sección [4]. A continuación se resumen los contenidos de dicho artículo y se incluyen resultados no recogidos en el mismo.

##### Preparación de las muestras

Tal como se indicó en el capítulo de *Procedimiento Experimental*, las muestras se prepararon a partir de los correspondientes nitratos. En este caso se trataron las cantidades adecuadas para cada composición nominal (ver Tabla 4.1.1) de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y de Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (colocadas en una navecilla de grafito) en el horno tubular de la Figura 3.1, bajo las siguientes condiciones experimentales:

$$T = 1123 \text{ K}$$

$$t = 3 + 3.5 \text{ horas}$$

**Flujo de gases:**

$$H_2S(10\%)/Ar: 50 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$Ar(CS_2): 20 \text{ cm}^3/\text{min}$$

### Caracterización estructural y microestructural

Mediante estudios por XRPD y TEM se observó que las muestras presentan la estructura media correspondiente a la fase  $\beta$  de los sesquisulfuros de las tierras raras. Tal como se indicó anteriormente, este sistema puede formularse como  $(Ce_{1-y}Nd_y)_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ). En el caso de la muestra con composición nominal  $y = 0.70$  se observa también la presencia de cristales de la fase  $\alpha$ . En la Tabla 4.1.1 se incluyen los parámetros de red refinados y el resultado del análisis de los cationes por XEDS, que son similares a los valores de composición nominal.

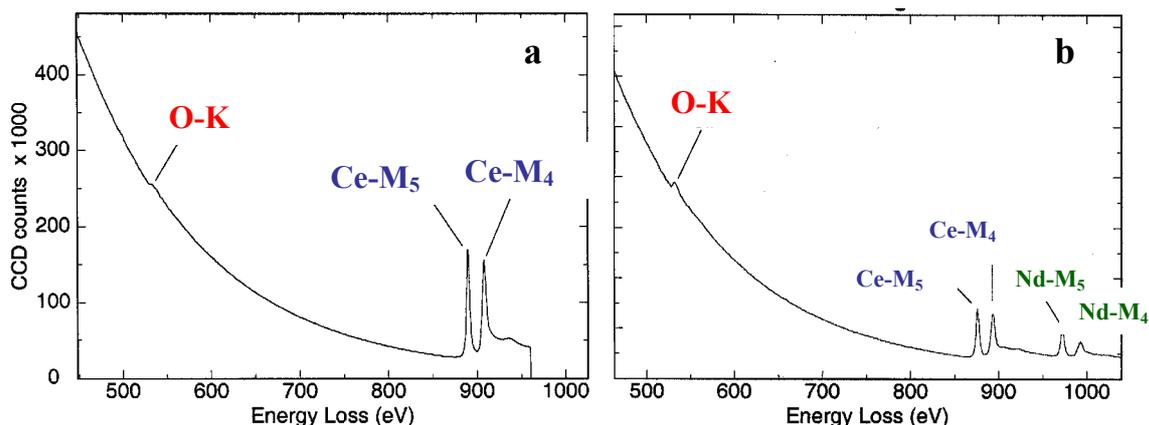
COMPOSICIÓN NOMINAL	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )	XEDS
$y = 0$	1.5232(8)	2.009(1)	4.661(6)	---
$y = 0.09$	1.5201(5)	2.021(1)	4.669(4)	[Ce <sub>0.93(1)</sub> Nd <sub>0.06(1)</sub> ] <sub>10</sub> S <sub>14+x</sub> O <sub>1-x</sub>
$y = 0.20$	1.5233(9)	2.022(2)	4.690(7)	[Ce <sub>0.78(2)</sub> Nd <sub>0.22(2)</sub> ] <sub>10</sub> S <sub>14+x</sub> O <sub>1-x</sub>
$y = 0.30$	1.5208(5)	2.019(1)	4.669(4)	[Ce <sub>0.67(3)</sub> Nd <sub>0.33(3)</sub> ] <sub>10</sub> S <sub>14+x</sub> O <sub>1-x</sub>
$y = 0.40$	1.5218(5)	2.019(1)	4.676(4)	[Ce <sub>0.61(2)</sub> Nd <sub>0.38(2)</sub> ] <sub>10</sub> S <sub>14+x</sub> O <sub>1-x</sub>
$y = 0.70$	1.5243(5)	2.007(2)	4.664(6)	[Ce <sub>0.34(4)</sub> Nd <sub>0.66(4)</sub> ] <sub>10</sub> S <sub>14+x</sub> O <sub>1-x</sub>

**Tabla 4.1.1.** Parámetros de celda refinados mediante XRPD. Se utilizó Si(5N) como patrón interno. Los resultados de los análisis químicos por XEDS están de acuerdo con los valores nominales de composición.

La fase  $\beta$  pertenece al tipo estructural  $\beta$ -Pr<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O [5,6], que se trata en realidad de una solución sólida tipo R<sub>10</sub>S<sub>14+x</sub>O<sub>1-x</sub> [7]. Es una estructura tetragonal (grupo espacial I4<sub>1</sub>/acd – n° 142) y Z=8, que es estable entre 1173 y 1473 K [8]. En el sistema Ce-Nd-S-O, se ha estabilizado esta fase por debajo de 1173 K, debido al empleo de CS<sub>2</sub> junto a H<sub>2</sub>S, que, como se indicó en el capítulo 3, es termodinámicamente más favorable.

Los cristales de fase  $\alpha$  observados en la muestra  $y = 0.70$  se componen de  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con trazas de Ce (~3%), por lo que el límite de la solución sólida con estructura tipo  $\beta$  en las condiciones experimentales utilizadas está alrededor de la composición medida por XEDS indicada en la tabla 4.1.1 para la muestra con  $y = 0.70$ .

Se comprobó la presencia de oxígeno en los cristales de fase  $\beta$  mediante espectros EELS, tal como se muestra en la figura 4.1.1 (borde O-K a 532 eV).

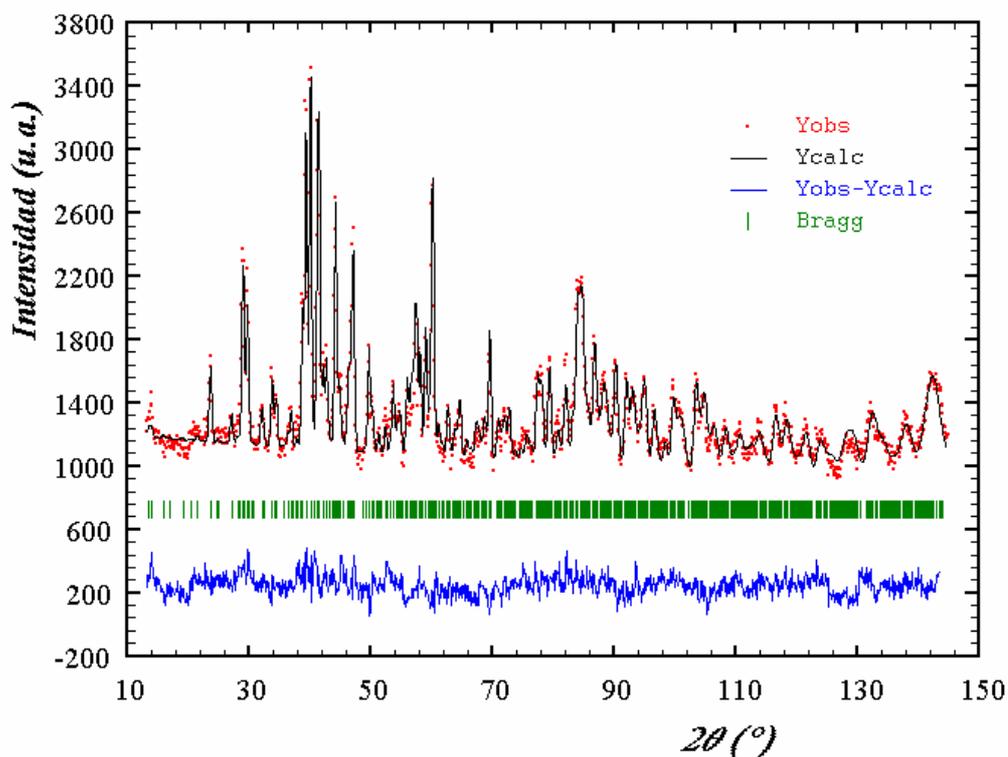


**Figura 4.1.1.** Espectros EELS obtenidos de las muestras con composición nominal: a)  $y = 0$ ; b)  $y = 0.40$ .

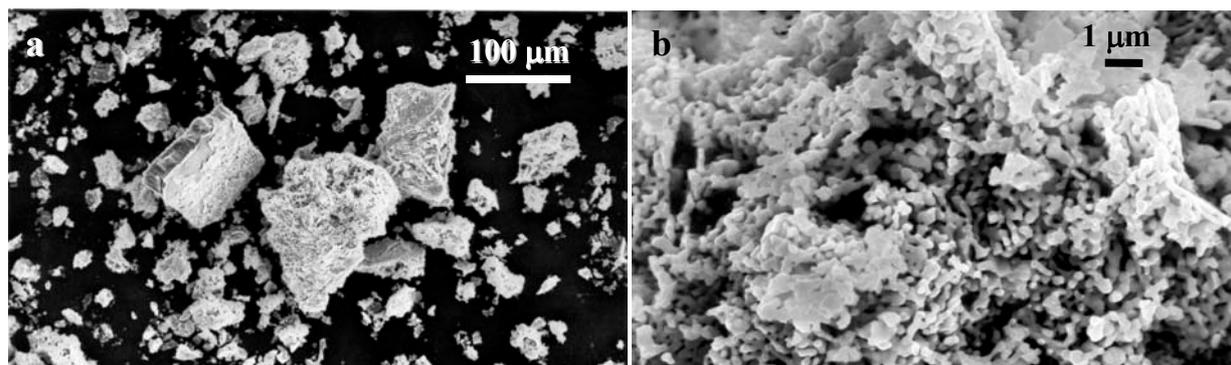
El aumento de la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$  debería suponer una reducción de los parámetros de red, debido a la contracción lantánida [9], pero tal como se observa en la Tabla 4.1.1, la variación experimental de los parámetros no es regular. Esto se debe a que la composición de oxígeno no es constante en las muestras, tal como se puede observar en los espectros EELS de la Figura 4.1.1. Por lo tanto, la variación de los parámetros de red no está en relación directa con la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$ . Por otro lado, cuanto menor sea la concentración de oxígeno mayores serán los parámetros de red, debido a que el anión  $\text{O}^{2-}$  es menor que  $\text{S}^{2-}$ .

La concentración de oxígeno no puede medirse de forma cuantitativa mediante XEDS con detectores de Si [10] y sólo ofrece un 5% de precisión a través de EELS (además, su concentración en estas muestras es muy baja). Mediante difracción de neutrones elásticos se puede determinar la posición cristalográfica y los factores de ocupación de este elemento. En la Figura 4.1.2. se muestra un diagrama de difracción de neutrones de la muestra con composición nominal  $y = 0.30$ , es decir  $(\text{Ce}_{0.70}\text{Nd}_{0.30})_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ , analizado mediante el método de Rietveld [11]. El contenido de oxígeno promedio en esta muestra, obtenido a partir de estos datos, es de  $1-x = 0.32(6)$ .

A partir de imágenes de SEM se observó que las partículas de las muestras de este sistema (ver Figura 4.1.3 y la Figura 1 de la *Publicación 1*) presentan una forma redondeada y se encuentran aglomeradas con aspecto de fundido. El tamaño de partícula medio es de  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ .



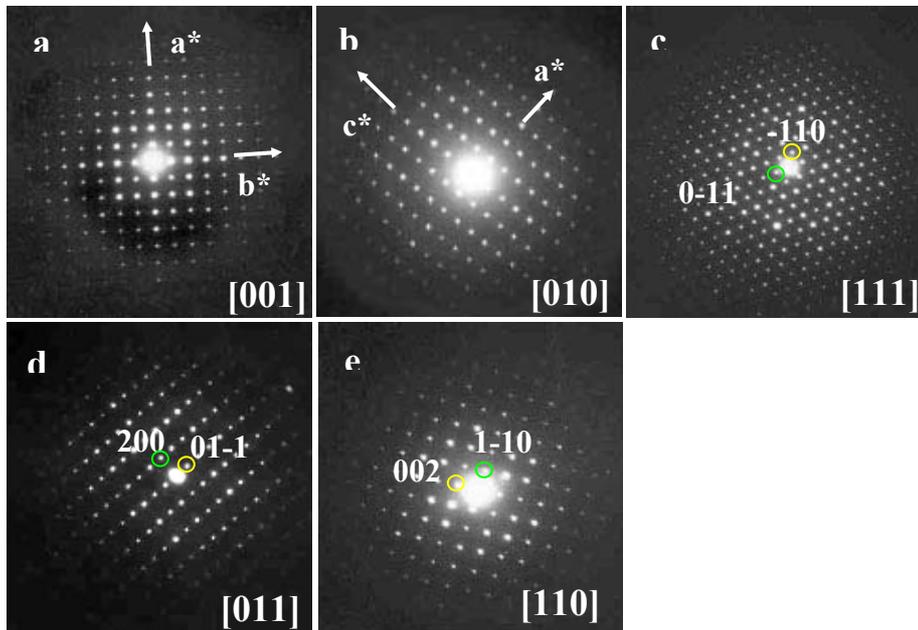
**Figura 4.1.2.** Diagrama de difracción de neutrones de la muestra con composición nominal  $y=0.30$ , junto con el resultado del refinamiento mediante el método de Rietveld. El contenido de oxígeno es  $1-x = 0.32(6)$  y los parámetros de red son los siguientes (a temperatura ambiente):  $a = 1.53074(7)$  nm;  $c = 2.0271(1)$  nm.



**Figura 4.1.3.** Imágenes de SEM correspondientes a las muestras con a)  $y = 0.09$  (bajos aumentos); b)  $y = 0.30$ .

El estudio del sistema mediante TEM indica que las muestras están bien ordenadas, tal como se observa en los diagramas SAED de la figura 4.1.4, los cuales presentan máximos de

difracción bien definidos y ninguna característica más que esté relacionada con la presencia de defectos (alargamiento de máximos, máximos extra) o fenómenos de orden a corto alcance (intensidad difractada difusa entre los reflexiones de Bragg). Por lo tanto, los cationes se disponen totalmente al azar en las posiciones correspondientes de la fase  $\beta$ .

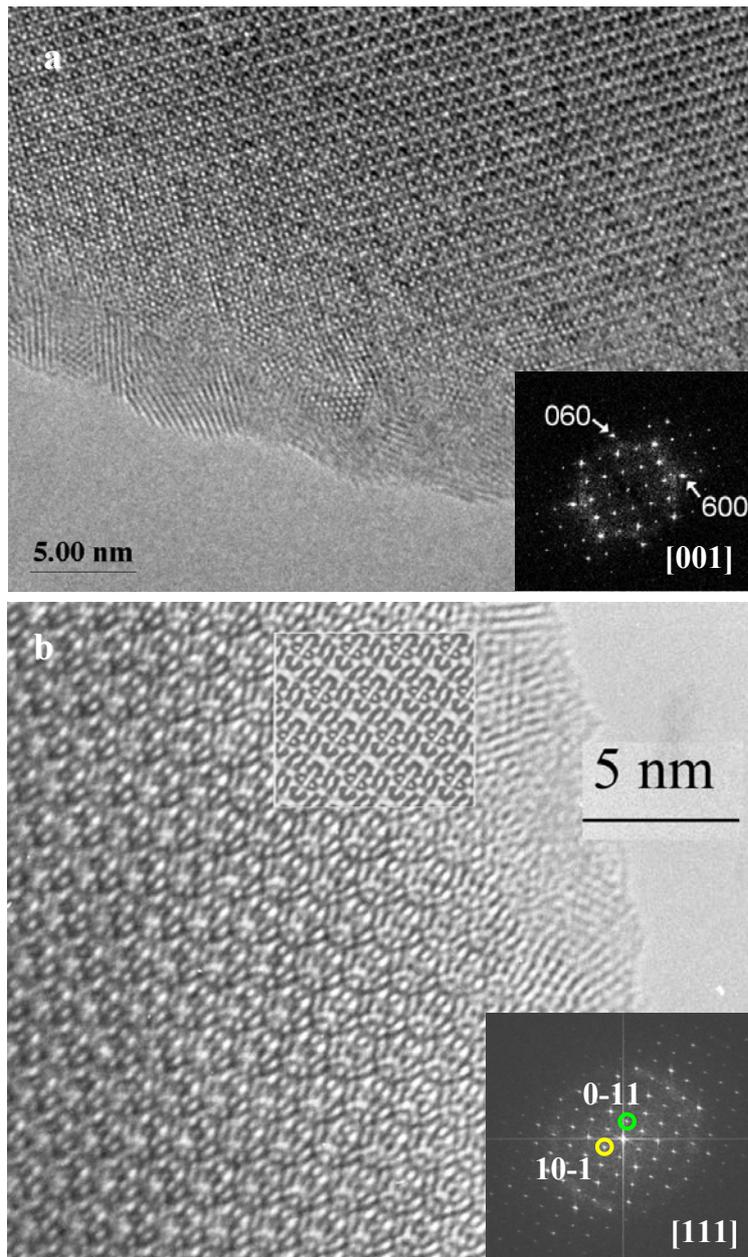


**Figura 4.1.4.** Diagramas de difracción de electrones de la fase  $\beta$ .

Mediante diagramas de microdifracción de electrones (ver Figura 2 de la *Publicación 1*, ejes de zona [001] y [010]) se obtiene información sobre la simetría de las muestras. El diagrama correspondiente al eje de zona [001] ofrece información tridimensional de la estructura: los ejes  $a$  y  $b$  pueden medirse en la ZOLZ (*Zero Order Laue Zone*; Zona de Laue de Orden Cero) y el eje  $c$  puede obtenerse a partir del radio de la FOLZ (*First Order Laue Zone*). La observación de las HOLZ (*Higher Order Laue Zones*) en los diagramas implica una estructura bien ordenada. El desplazamiento de las reflexiones de la FOLZ respecto a las de la ZOLZ en ambos ejes de zona indica que la red es centrada (I). En el eje de zona [001] (Figura 2a de la *Publicación 1*), la ZOLZ y la FOLZ presentan diferente periodicidad, debido a las extinciones  $hk0 : h = 2n+1; k = 2n+1$ , originadas por un plano de deslizamiento 'a' perpendicular a  $c^*$ . Como la red de la estructura es tetragonal, también existe un plano de deslizamiento 'b' perpendicular a  $c^*$ . En el caso del eje de zona [010] (Figura 2b de la *Publicación 1*), la diferente periodicidad entre las zonas de Laue se debe a las extinciones  $h0l : h = 2n+1; l = 2n+1$ , originadas por la presencia de un plano de

deslizamiento 'c' perpendicular a  $a^*$  (o a  $b^*$ ). Esta información estructural está de acuerdo con el grupo espacial que presenta la estructura de la fase  $\beta$ ,  $I4_1/acd$ .

Las imágenes de HRTEM (*JEM 4000 EX*) son típicas de cristales bien ordenados sin observarse la presencia de defectos extensos. En la Figura 3 de la *Publicación 1* se muestra una imagen a lo largo de la dirección [010] de la fase  $\beta$ , obtenida de un cristal de la muestra con  $y=0.09$ , es decir  $(Ce_{0.91}Nd_{0.09})_{10}S_{14+x}O_{1-x}$ . En la Figura 4.1.5 se incluyen otras dos imágenes, a lo largo de la dirección [001] (4.1.5.a) y [111] (4.1.5.b).



**Figura 4.1.5.** Imágenes de HRTEM de la fase  $\beta$ . a) Imagen de un cristal orientado en el eje de zona [001], perteneciente a la muestra  $Ce_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $y = 0$ ). La FFT (*Fast Fourier Transform*) de dicha imagen se incluye en la esquina inferior derecha.; b) Imagen de

un cristal de la muestra con composición nominal  $(Ce_{0.91}Nd_{0.09})_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $y = 0.09$ ) a lo largo de la dirección [111]. En la esquina inferior derecha se ha incluido la FFT correspondiente. Además, se muestra la imagen simulada que mejor se ajusta al contraste experimental,  $t = 15$  nm y  $\Delta f = -50$  nm.

### Caracterización Colorimétrica

Las muestras del sistema Ce-Nd-S-O presentan color rojo, cuya tono cambia con la concentración de  $Nd^{3+}$ . Los diagramas de reflectancia difusa (Figura 4a de la *Publicación 1*) muestran la existencia de una banda de absorción alrededor de 600 nm en todos los casos, cuya intensidad aumenta con el contenido de  $Nd^{3+}$ . La variación de las coordenadas de color  $L^*a^*b^*$  con la composición de la solución sólida está representada en la Figura 4b de la *Publicación 1*. La calidad de color óptima se produce en la muestra con composición nominal  $(Ce_{0.70}Nd_{0.30})_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $y = 0.30$ ), debido a que presenta los valores más altos de las coordenadas de color:  $L^* = 43.24$ ;  $a^* = 16.33$ ;  $b^* = 6.33$ .

### Conclusiones

- La solución sólida  $(Ce_{1-y}Nd_y)_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) presenta el tipo estructural  $\beta\text{-Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  (fase  $\beta$ ) de los sesquisulfuros de las tierras raras. Se ha observado la coexistencia de esta fase con la fase  $\alpha$ , que consistía prácticamente en  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  [12], en la muestra con composición nominal  $(Ce_{0.30}Nd_{0.70})_{10}S_{14+x}O_{1-x}$ . Por lo tanto, el límite de la solución sólida en las condiciones de síntesis empleadas es  $y \sim 0.66$ , de acuerdo a análisis químicos mediante XEDS.
- Los cristales están bien ordenados en todas las muestras, sin observarse defectos extensos o fenómenos de orden a corto alcance en los diagramas SAED y en las imágenes de HRTEM.
- La variación de los parámetros de red de la solución sólida no está directamente relacionada con la concentración de  $Nd^{3+}$ , debido a la composición variable de oxígeno en las muestras, dando lugar a una evolución irregular de dichos parámetros.

- Las muestras presentan color rojo, caracterizado mediante espectros de reflectancia difusa en el rango del visible. Los valores de la coordenada de color  $L^*$  son típicos de una claridad media, mientras que los valores de  $a^*$  y  $b^*$  indican baja saturación del color rojo.
- El tamaño de partícula es relativamente pequeño ( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ ) tal como se observa en las imágenes de SEM. Esta es una propiedad importante para posibles pigmentos inorgánicos. Sin embargo, las partículas se encuentran aglomeradas, por lo que es necesaria una molienda previa al estudio de las aplicaciones de este sistema como pigmento rojo en plásticos.
- Se han realizado experimentos preliminares de la aplicación de la muestra con mejor calidad de color ( $y = 0.30$ ) en polipropileno, mediante el empleo de un *mezclador interno* sobre una mezcla de ambos componentes ( $\sim 5\%$  de pigmento), consiguiéndose la coloración de láminas delgadas de polímero.

## REFERENCIAS

- [1] J.N. Berte, en *High Performance Pigments*, H.M. Smith (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, (2002), 27-40.
- [2] K.A. Gschneider (ed), *Safer Red Pigments for Plastics*, Rare-Earth Information Center News, vol. 28(3) (1993) 1.
- [3] Markets, *Focus on Pigments*, 1 (2002) 3-5.
- [4] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, R. Barajas-García, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Compd.*, 344 (2002) 199-202.
- [5] D. Carré, P. Laruelle, P. Besançon, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C270 (1970) 537-539
- [6] T. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.*, 175 (1991) 309-319.
- [7] P. Besançon, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 232-240.
- [8] J. Flahaut, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979), 1-88.
- [9] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767
- [10] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 4, Plenum Press, New York (1996).
- [11] R.A. Young (ed.), *The Rietveld Method*, IUC-Oxford University Press, Oxford (1995).
- [12] A.W. Sleight, C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 11 (1968) 2282-2288.

## Solid solutions $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ (Ln:Ce, Nd) as possible pigments

E. Urones-Garrote<sup>a</sup>, A. Gómez-Herrero<sup>b</sup>, A.R. Landa-Cánovas<sup>b</sup>, F. Fernández-Martínez<sup>c,\*</sup>,  
R. Barajas-García<sup>c</sup>, L.C. Otero-Díaz<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Departamento Química Inorgánica, Facultad CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid E-28040, Spain

<sup>b</sup>CME Luis Bru, Universidad Complutense de Madrid, Madrid E-28040, Spain

<sup>c</sup>E.U. Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Politécnica, Ronda Valencia 3, Madrid E-28012, Spain

### Abstract

The microstructure (via SEM, TEM), and color parameters of the solid solution  $(\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) were investigated. The samples structure corresponds to the  $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  type. The scanning electron micrographs (SEM) show small particle size (around 100 nm). The samples have been characterized by transmission electron microscopy (TEM) and associated techniques. The observed variation in the powder X-ray diffraction refined unit cell parameters is due to the variable oxygen content.

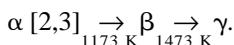
© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Inorganic pigments; Oxisulphides; Electron microscopy; Microstructural characterization; Color properties

### 1. Introduction

The crystal chemistry of the lanthanide elements sulphides as well as their electric and magnetic properties are very complex. Several structural types occur, polymorphism is common and there is a great variation in composition for some nominal stoichiometries [1].

The light rare earth sesquisulphides present three structure types:



The structure and composition of the B or  $\beta$  form,  $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  type, is very complex and still present some controversies [4,5]. It is currently admitted that this phase forms a series of solid solutions  $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [6]. The C or  $\gamma$  was first described by Zachariasen as the  $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure type [7]. This phase is present in the range  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ – $\text{Ln}_3\text{S}_4$  and has been extensively studied because of its physical properties (see references included in Ref. [1]).

In the last few years, the research devoted to the structural study of transition and rare earth sulphides [8–13] is implicating the development of new pigments based on rare earth elements, such as  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ , which are important due to their low toxicity and variable color [14,15]. Perrin et al. [16] claim that the red color of

$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$  is associated with localized Ce 4f–5d excitations. Quite recently, the stabilization of  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$  at low temperature has been studied [17,18].

In this work, we shall present our results concerning the preparation, structure–microstructure and color parameters of several samples with, mainly, the  $\beta$ -structure type, that can be written as  $(\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ).

### 2. Experimental methods

#### 2.1. Sample preparation

Solid solutions, written as  $(\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y)_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ), were prepared by heating mixtures of cerium and neodymium nitrates (placed in graphitic boats) in a stream of  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  (50  $\text{cm}^3/\text{min}$  flow) and Ar (20  $\text{cm}^3/\text{min}$  flow) bubbling in  $\text{CS}_2$  at 1123 K for 6.5 h, with intermediate grinding. Each sample was cooled to room temperature by switching off the furnace, in a stream of Ar (30  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) to avoid oxidation.

#### 2.2. Experimental techniques

The samples were examined with X-ray powder diffraction (XRPD) using a Siemens K18 diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$  radiation) and a D-501 goniometer with a secondary

\*Corresponding author.

E-mail address: ffm96@qi.upm.es (F. Fernández-Martínez).

graphitic monochromator. Si (5 N) was used as an internal standard.

Scanning electron microscopy studies were carried out using a JEM 6400 SEM operating at 20 kV and fitted with a LINK AN INCA analyser system. Samples for transmission electron microscopy (TEM) observations were obtained from suspensions prepared with crystals ultrasonically dispersed in butanol. One drop of the suspension was placed on Cu grids coated with holey carbon films. A JEM 2000FX electron microscope, fitted with a X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) analyser system (LINK ISIS 300), and a CM200 FEG electron microscope, fitted with a Gatan Image Filter, were used. High-resolution images, at the interatomic distance scale, were taken with a JEM 4000EX electron microscope (point resolution 1.8 Å).

Optical color spectra and color coordinates were obtained with a Luci-100 spectrometer (viewing geometry  $d/8^\circ$ ,  $10^\circ$ -standard observer and D65 illuminant). The magnetic susceptibility measurements between 2 and 300 K were carried out with a Quantum Design MPMS-XI SQUID magnetometer, applying a magnetic field of 1000 Oe.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure and microstructure studies

Scanning electron micrographs (SEM) were taken in order to observe the samples particle size and shape. The particles size is around 0.1  $\mu\text{m}$ , and they present round shapes, with molten aspect (see Fig. 1).

Selected area electron diffraction patterns (SAEDP's) were obtained to characterize the samples. The diffraction spots are sharp, which are indicative of well ordered phases. Only the  $\beta$ -type structure was found except for the  $y=0.70$  sample, where the  $\alpha$  form is also present, i.e. both types coexist.

The XEDS analyses show that Ce and Nd are present

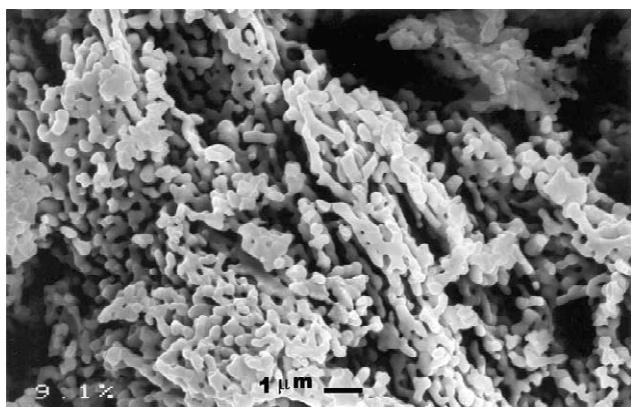


Fig. 1. Scanning electron micrograph of the as prepared  $(\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09})_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  sample.

together and in different content in every observed crystal, which implies that solid solution exists. The amount of Nd is quite homogeneous in each crystal examined for every sample and the agreement of the average measured composition with the nominal one is good. In the  $y=0.70$  case, the  $\alpha$  phase shows a very low (around 3%)  $\text{Ce}^{3+}$  content, while in the coexisting  $\beta$  form the  $\text{Nd}^{3+}$  content is around 60%, indicating that the solid solution limit is already reached. The oxygen proportion in the  $\beta$  form crystals varies not only in different samples but also inside each one.

Microdiffraction patterns were taken to obtain information about the unit cell symmetry of the samples (see Fig. 2). Thus the pattern corresponding to the [001] zone axis gives three-dimensional information about the structure:  $a$  and  $b$  can be measured in the zero order Laue zone (ZOLZ) and  $c$  can be obtained from the first order Laue zone (FOLZ) diameter. The displacement of the FOLZ reflections with respect to the ZOLZ ones, both in [001] and [010] zone axes, is indicative of the body centering of the lattice. In the [001] pattern the ZOLZ and the FOLZ present different periodicity. This indicates the extinction condition  $hk0:h=2n+1; k=2n+1$ , which is due to the 'a' glide plane, perpendicular to  $c^*$ . Notice that the tetragonal lattice implicates a 'b' glide plane perpendicular to  $c^*$  as well. A different periodicity in the FOLZ and the ZOLZ is observed in the [010] zone axis too, indicating the extinction condition  $h0l:h=2n+1, l=2n+1$ , which is due to a  $c$ -glide plane perpendicular to  $a^*$ .

After the symmetry and unit cell parameters of both,  $\beta$  and  $\alpha$ , observed phases have been confirmed by SADP's and microdiffraction patterns, the X-ray powder diffraction data have been used for unit cell parameters refinement. The results are included in Table 1. As the Nd content increases in the solid solution the crystal parameters should decrease, due to the lanthanide contraction ( $\text{Ce}^{3+}$ (VIII) ionic radius = 1.283 Å;  $\text{Nd}^{3+}$ (VIII) ionic radius = 1.249 Å [19]). Magnetic study results confirm the rare earth ions oxidation state (3+). Besides, the crystal parameters should increase as the oxygen to sulfur ratio decreases, because the former is smaller than the latter. However, the oxygen content, comparatively measured with electron energy loss spectroscopy (EELS), is not constant in all the samples, resulting in an irregular variation of the solid solution parameters, which is not in direct relation with the amount of Nd.

High-resolution images are typical of well-ordered crystals without extended defects and with uniform contrast. Thus, Fig. 3a shows a high-resolution micrograph taken with the incident electron beam parallel to the [010] zone axis of the  $\beta$ -type structure (see Fig. 3b).

#### 3.2. Color studies

The samples present different shades of red, changing with the proportion of Nd, as it is shown in Fig. 4. The

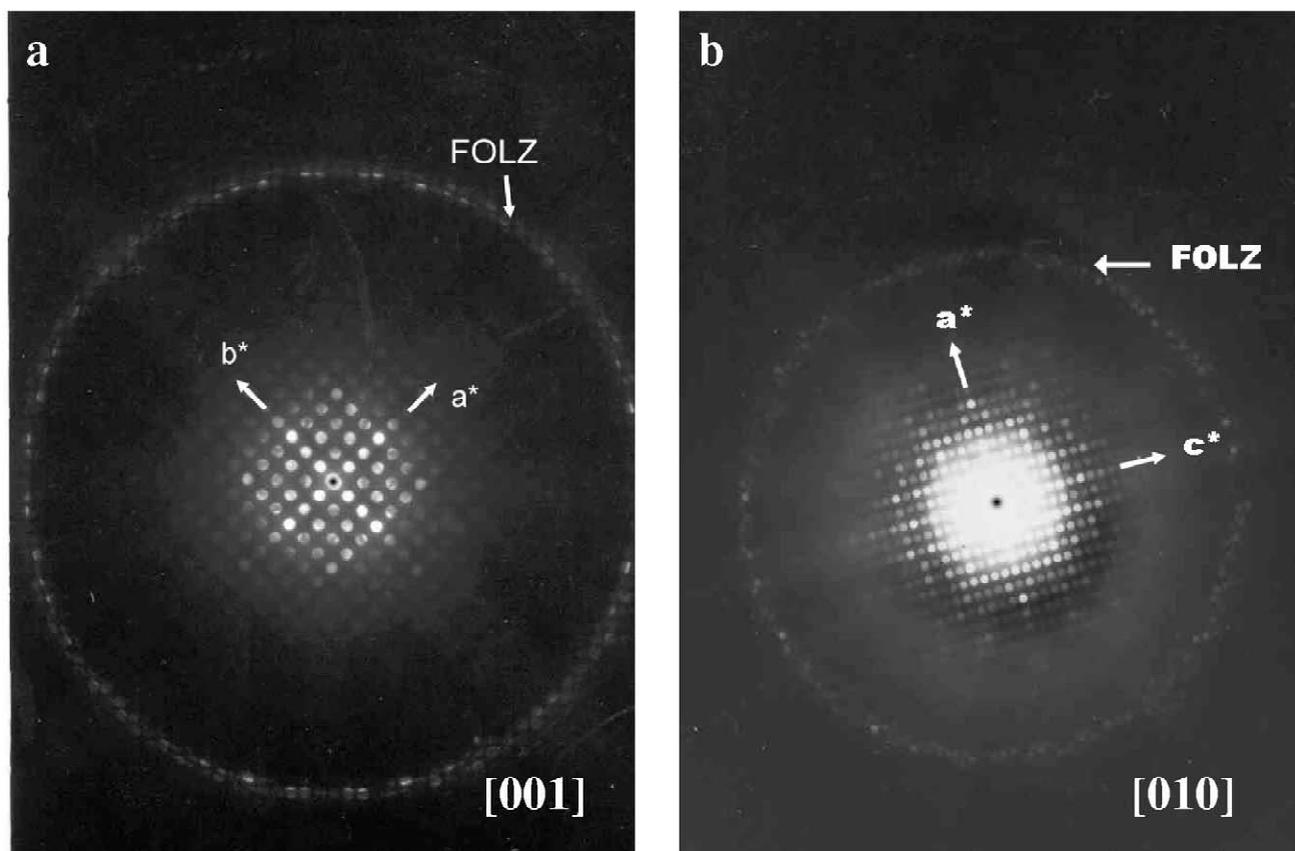


Fig. 2. (a and b) Microdiffraction patterns of the B-type structure [sample  $(\text{Ce}_{0.70}\text{Nd}_{0.30})_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$ ] taken along the [001] and [010] zone axes,  $a$  and  $b$ , respectively.

reflectance spectra, Fig. 4a, show a strong absorption band under 600 nm for all the samples, and over this wavelength the reflection band intensity increases with the  $\text{Nd}^{3+}$  content up to  $y=0.30$ . The band intensity decreases with higher contents of  $\text{Nd}^{3+}$ . Notice that there is no displacement of the absorption band, which implies no variation of the crystal field strength with the Nd composition. The change of the relative reflection intensities over 600 nm is responsible for the a,b-color coordinates variation.

The low  $L^*$  values obtained are indicative of medium color lightness, while the low  $a^*$  and  $b^*$  values are indicative of relatively low color purity (poor color saturation). The study of possible applications of these powders, after grinding, as pigments in plastics and paints is now in progress.

Table 1

Crystal parameters obtained from refined X-ray powder diffraction data

Sample	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )
$y=0.00$	$15.232 \pm 0.008$	$20.09 \pm 0.01$	$4661 \pm 6$
$y=0.09$	$15.201 \pm 0.005$	$20.21 \pm 0.01$	$4669 \pm 4$
$y=0.20$	$15.232 \pm 0.009$	$20.22 \pm 0.02$	$4690 \pm 7$
$y=0.30$	$15.208 \pm 0.005$	$20.19 \pm 0.01$	$4669 \pm 4$
$y=0.40$	$15.218 \pm 0.005$	$20.19 \pm 0.01$	$4676 \pm 4$
$y=0.70$	$15.243 \pm 0.005$	$20.07 \pm 0.02$	$4664 \pm 6$

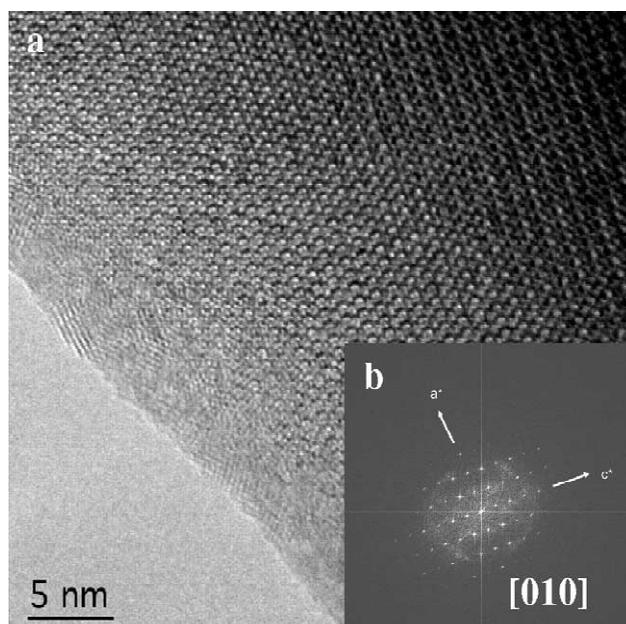


Fig. 3. (a) High resolution image from a crystal of the sample  $(\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09})_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  taken along the [010] zone axis; (b) Power spectrum corresponding to the image. Note the sharp spots.

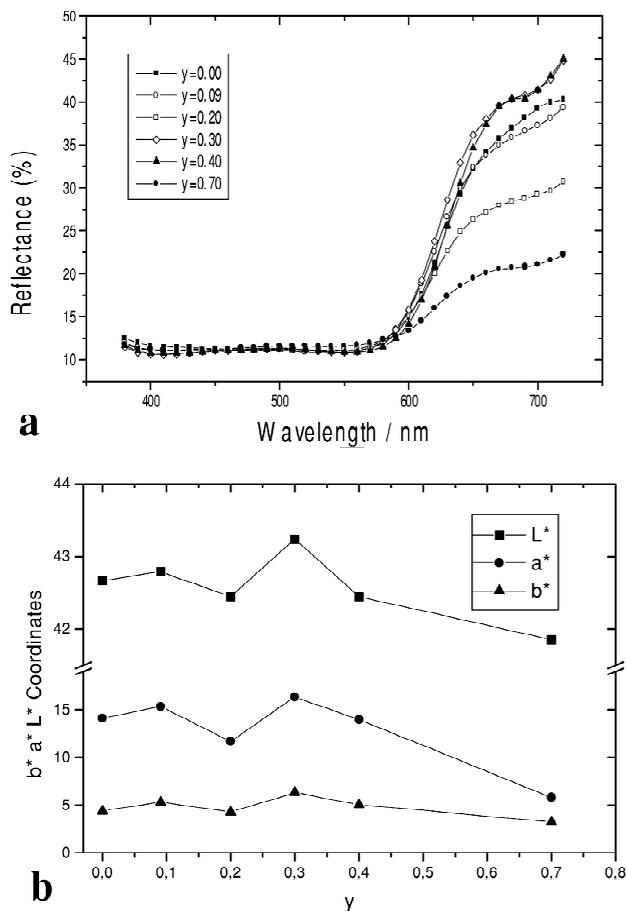


Fig. 4. (a) Reflectance curves of each sample. (b) Colour coordinates variation with the Nd content.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from CICYT to the project MAT 2000-0753-C02-01.

### References

- [1] J. Flahaut, in: K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4, North Holland, Amsterdam, 1979, pp. 1–88.
- [2] C.T. Prewitt, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.* 7 (1969) 1090.
- [3] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989.
- [4] D. Carre, P. Laruelle, P. Besançon, *C.R. Acad. Sci. Paris C* 270 (1970) 537.
- [5] T. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.* 175 (1991) 309.
- [6] P. Besançon, *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 232.
- [7] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 57.
- [8] C.N. Rao, K.P.R. Pisharody, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1976) 207.
- [9] H.F. Franzen, *Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids*, Springer, Heidelberg, 1986.
- [10] J. Burdett, J.F. Mitchell, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 131.
- [11] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 237.
- [12] L.C. Otero-Díaz, in: R. Sáez, P. Caro (Eds.), *Rare Earths*, Universidad Complutense, Madrid, 1998, p. 67.
- [13] R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, J.G. Thompson, *J. Solid State Chem.* 111 (1994) 283.
- [14] P. Maestro, in: R. Sáez, P. Caro (Eds.), *Universidad Complutense, Madrid, 1998*, p. 317.
- [15] J.M. Tourre, *Rare Earth Information Center News*. “Safer Red Pigments for Plastics”, Rhône Poulenc Chimie, Sept. 3 (1993) 1.
- [16] M.A. Perrin, E. Wimmer, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2428.
- [17] S. Romero, A. Mosset, P. Macaudière, J.C. Trombe, *J. Alloys Comp.* 302 (2000) 118.
- [18] F. Marrot, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Maestro, *J. Alloys Comp.* 259 (1997) 145.
- [19] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751.

## 4.2- SOLUCIONES SÓLIDAS Ca-R-S (R=Nd, Yb)

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en la caracterización de dos soluciones sólidas entre el CaS y dos sulfuros diferentes de tierras raras:  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , respectivamente. En el primer caso se trata de una solución sólida rica en  $\text{Nd}^{3+}$ , mientras que en el segundo caso el  $\text{Yb}^{3+}$  será el componente minoritario. En ambos sistemas hay que tener en cuenta la presencia de vacantes catiónicas en su estudio estructural y microestructural. Los dos conjuntos de muestras adquieren color verde al introducir el dopante en la estructura base correspondiente.

El sistema Ca-Nd-S ha dado lugar a la *Publicación 2*, incluida al final del apartado 4.2.1., mientras que los resultados del estudio del sistema Ca-Yb-S no han sido publicados hasta la fecha.

### 4.2.1- SISTEMA Ca-Nd-S

El sistema Ca-Nd-S es una solución sólida entre CaS y Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, la cual puede formularse como  $Ca_{(3/2)y}Nd_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}S_3$  ( $0 \leq y \leq 0.50$ ) ( $\square$ : vacante catiónica), es decir, entre Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y el compuesto estequiométrico CaNd<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (o Ca<sub>0.75</sub>Nd<sub>1.50</sub>S<sub>3</sub>) [1]. Se han preparado 4 muestras en ese rango de composición, siendo el *objetivo principal* de este trabajo la caracterización estructural y microestructural del sistema a partir de observaciones de TEM y técnicas asociadas y la caracterización colorimétrica del mismo con vista al estudio de sus posibles aplicaciones como pigmentos inorgánicos en plásticos. Los resultados obtenidos han dado lugar a una publicación [2], incluida al final de este apartado.

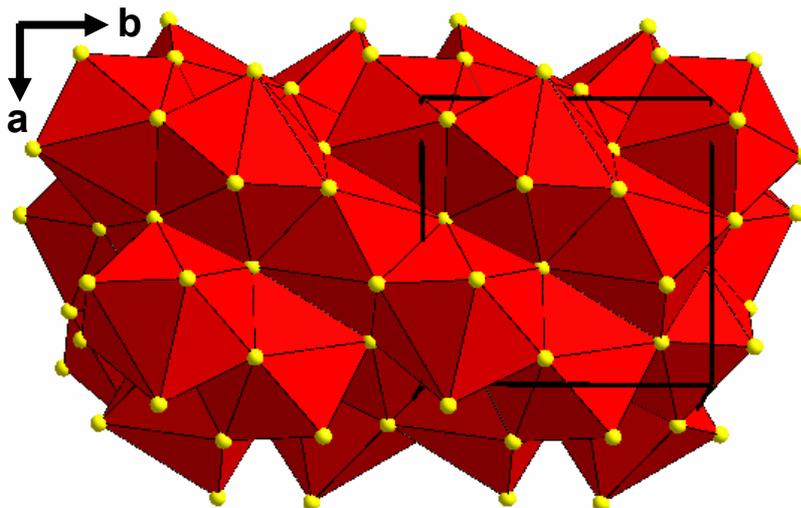
#### Preparación de las muestras

Las muestras se obtuvieron a partir de los correspondientes nitratos, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, los cuales fueron tratados bajo las siguientes condiciones experimentales:

<b>T</b> = 873 K	<b>t</b> = 2 horas	<b>Flujo de gases</b>
<b>T</b> = 1173 K	<b>t</b> = 6 horas	H <sub>2</sub> S(10%)/Ar: 40 cm <sup>3</sup> /min
		Ar(CS <sub>2</sub> ): 30 cm <sup>3</sup> /min

#### Caracterización estructural y microestructural

La observación de las muestras preparadas mediante TEM y XRPD indica que cuando  $y > 0$ , presentan la estructura tipo  $\gamma$ -Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> de los sesquisulfuros de las tierras raras [3]. En la figura 4.2.1.1 se incluye un modelo estructural de esta estructura compleja [4] (simetría cúbica, grupo espacial I-43d). En las condiciones de síntesis empleadas, el compuesto con  $y = 0$  consiste en  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, por lo que la introducción de Ca<sup>2+</sup> supone la estabilización de la fase  $\gamma$  por debajo de 1473 K [1], incluso a pequeñas concentraciones de dopante. En la Tabla 1 de la *Publicación 2* se indica la composición nominal de las muestras preparadas, junto con los parámetros de red refinados a partir de datos de XRPD, utilizándose Si (5N) como patrón interno. La introducción de Ca<sup>2+</sup> en la matriz de  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> supone el consumo de vacantes catiónicas en la estructura, de acuerdo al siguiente equilibrio de cargas:  $2Nd^{3+} + \square \rightarrow 3Ca^{2+}$



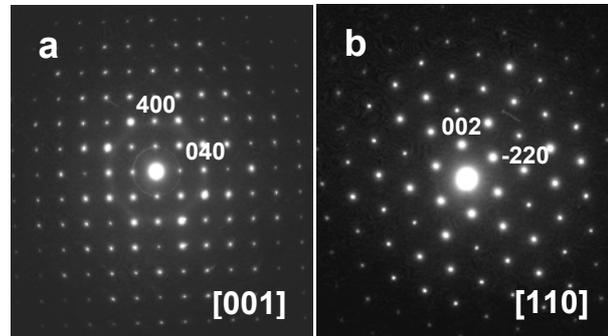
**Figura 4.2.1.1.** Modelo estructural de la fase  $\gamma$  de los sesquisulfuros de tierras raras.

Este mecanismo de solución sólida es la razón por la que se estabiliza la fase  $\gamma$  a bajas temperaturas (es decir, a  $T < 1473$  K), pues es necesaria la existencia de vacantes catiónicas para que se produzca el equilibrio de cargas indicado. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  son estequiométricas en la subred catiónica, por lo que no pueden acomodar cationes extra en su estructura. Por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  se van consumiendo vacantes catiónicas. La fase  $\gamma$  existe en el rango de composición  $\text{R}_2\text{S}_3$  (o  $\text{R}_{8/3}\square_{1/3}\text{S}_4$ ) –  $\text{R}_3\text{S}_4$ , tal como se indicó en el Capítulo 1 de esta memoria y los parámetros cristalinos se mantienen constantes dentro de ese rango [5], tal como se ve en la Tabla 1 de la *Publicación 2*.

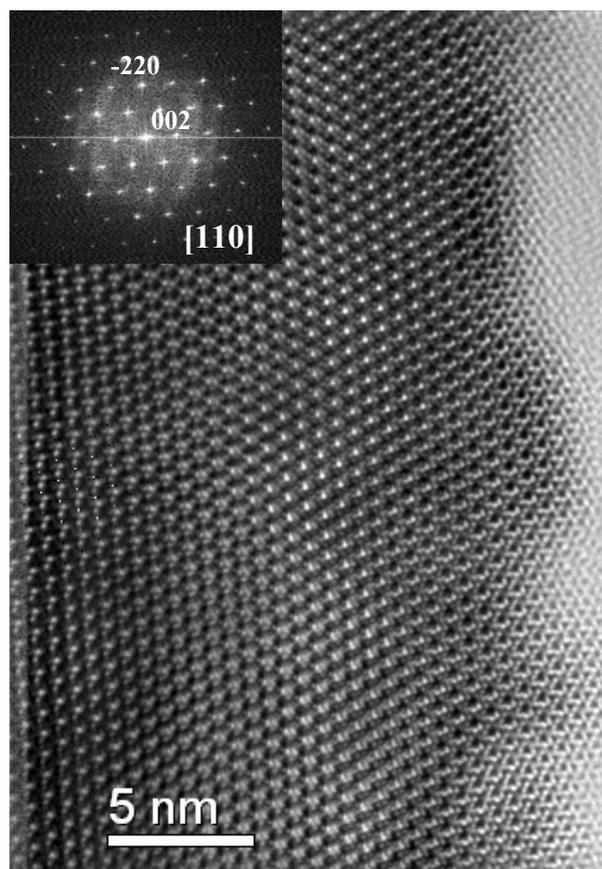
Los diagramas de SAED muestran intensidad difractada difusa entre los máximos de Bragg (ver Figura 3 de la *Publicación 2*), lo cual se debe a fenómenos de orden a corto alcance (SRO) en la subred catiónica [6], lo cual se debe a que los cationes y las vacantes no se disponen totalmente al azar en la estructura. La intensidad de esta intensidad difusa es menor a mayor concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , tal como indica la comparación entre los diagramas de SAED de los ejes de zona principales de la Figura 3 de la *Publicación 2*, pertenecientes a la muestra con composición nominal  $\text{Ca}_{0.15}\text{Nd}_{1.90}\square_{0.20}\text{S}_3$  ( $y = 0.10$ ), y los de la Figura 4.2.1.2, pertenecientes a la muestra  $\text{Ca}_{0.75}\text{Nd}_{1.50}\text{S}_3$  ( $y = 0.50$ ). Por lo tanto, la intensidad de los contornos difusos disminuye al reducirse la concentración de vacantes en la estructura.

Las imágenes de HRTEM de la fase  $\gamma$  en el sistema Ca-Nd-S son típicos de estructuras bien ordenadas sin defectos extensos. En la Figura 4a de la *Publicación 2* se muestra una imagen de alta resolución de un cristal de composición nominal  $y = 0.50$  a lo largo del eje de

zona [001], junto con su imagen simulada, la cual es el mejor ajuste con el contraste experimental (ver Figura 4b de la *Publicación 2*). En la Figura 4.2.1.3 se muestra otra imagen de alta resolución en la orientación [110], de un cristal con  $y = 0.50$ .



**Figura 4.2.1.2.** Diagramas SAED pertenecientes a cristales con  $y = 0.50$  (fase  $\gamma$ ). La intensidad difractada difusa es menos apreciable que en el caso de los diagramas de la muestra con  $y = 0.10$ .



**Figura 4.2.1.3.** Imagen de HRTEM filtrada (transformada de Fourier inversa, a partir de la FFT) correspondiente a un cristal con  $y = 0.50$  a lo largo de la dirección [110]. Se incluye también la FFT en la esquina superior izquierda.

Las partículas en esta solución sólida presentan formas redondeadas y están aglomeradas en forma de láminas, tal como se puede comprobar en la Figura 4.2.1.4 y en la Figura 2 de la *Publicación 2*. El tamaño de partícula medio está alrededor del rango 0.25 - 1.30  $\mu\text{m}$ .

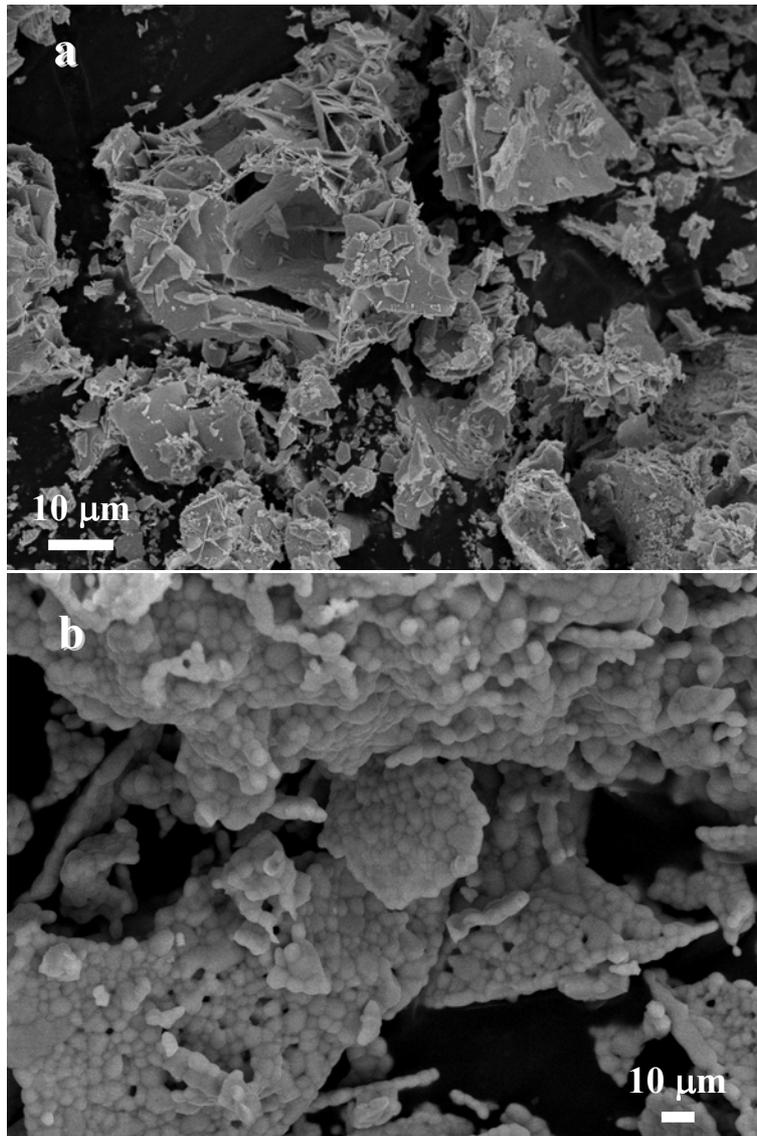


Figura 4.2.1.4. Micrografías de SEM: a)  $y = 0$  ; b)  $y = 0.10$ .

### Caracterización colorimétrica

Las muestras que contienen  $\text{Ca}^{2+}$  y, por lo tanto, que presentan el tipo estructural  $\gamma$ - $\text{Th}_3\text{P}_4$ , tienen color verde, el cual varía solamente en luminosidad ( $L^*$ ) al aumentar la

concentración de  $\text{Nd}^{3+}$ , manteniéndose casi constantes las coordenadas de color  $a^*$  y  $b^*$  (ver Figura 5 de la *Publicación 2*). El color verde óptimo se ha encontrado para la muestra con composición nominal  $y = 0.50$ , la cual presenta las siguientes coordenadas de color:  $L^* = 63.11$ ;  $a^* = -4.34$ ;  $b^* = 9.83$ . La muestra con  $y = 0$ , es decir,  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ , tiene color rojo oscuro.

### Conclusiones

- El sistema Ca-Nd-S, formulado como  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\text{S}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.50$ ) presenta la estructura de la fase  $\gamma$  de los sulfuros de tierras raras cuando  $y > 0$ , mientras que la muestra con  $y = 0$  presenta la estructura de la fase  $\alpha$ . Por lo tanto, la introducción de pequeñas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  estabiliza la fase  $\gamma$  a  $T = 1123$  K en las condiciones de síntesis empleadas.
- Los análisis semi-cuantitativos mediante XEDS indican que la composición está ligeramente por debajo de la nominal, tal como se observa en la Tabla 1 de la *Publicación 2*. Por lo tanto, no se llega a obtener el compuesto estequiométrico  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  ( $y = 0.50$ ), siendo el límite de la solución sólida, bajo las condiciones experimentales de síntesis empleadas, de  $y \sim 0.35$ . Se ha observado la existencia de restos de CaS en los diagramas de XRPD y en los diagramas de SAED, lo cual justifica la diferencia entre la composición nominal y la medida experimental.
- Los parámetros cristalinos de la fase  $\gamma$  ( $y > 0$ ) se mantienen prácticamente constantes, debido a que el consumo de vacantes catiónicas al introducir  $\text{Ca}^{2+}$  en la matriz de  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  compensa la diferencia de radios iónicos en índice de coordinación VIII de ambos cationes [7] (el radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$ (VIII) es mayor que el del  $\text{Nd}^{3+}$ (VIII)). Estos resultados (ver Tabla 1 de la *Publicación 2*) están de acuerdo con las observaciones previas obtenidas en el  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  y el  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  [5], en las cuales el parámetro de red se mantenía prácticamente constante en el rango  $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Nd}_3\text{S}_4$  típico de la fase  $\gamma$ , y sólo aumentaba aproximadamente un 0.1 % en el caso del  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$ , comparado con el  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ .

- La necesidad de ocupar posiciones catiónicas vacantes al introducir  $\text{Ca}^{2+}$  en el sistema ( $2\text{Nd}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ ) puede justificar la estabilización de la fase  $\gamma$  a bajas concentraciones de dopante ( $y \sim 0.06$ ), ya que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  son estequiométricas.
- La observación de intensidad difractada difusa en los diagramas de SAED de la fase  $\gamma$  indica la existencia de fenómenos de SRO, debido a que los cationes y las vacantes no se disponen totalmente al azar.
- Las muestras con  $y > 0$  presentan color verde, cuyo tono y saturación se mantienen prácticamente constantes al cambiar la composición de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $a^*$  y  $b^*$  apenas varían, ver Figura 5b de *Publicación 2*). La claridad ( $L^*$ ) aumenta con  $y$ . Las bandas presentes en los espectros de reflectancia de las muestras con  $y > 0$ , a  $\sim 525$ ,  $\sim 575$ ,  $\sim 600$  y  $\sim 680$  nm no cambian de posición al variar la composición. Esto implica que el cambio de las intensidades de reflectancia relativas es responsable de la variación de las coordenadas de color  $L^*a^*b^*$ .
- El cambio de color de rojo ( $y = 0$ ) a verde ( $y > 0$ ) se debe, a la vista de los datos anteriores, al cambio estructural ocurrido en el sistema, desde la fase  $\alpha$  a la fase  $\gamma$ .

**REFERENCIAS**

- [1] J. Flahaut, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979), 1-88.
- [2] E. Urones-Garrote, F. Fernández-Martínez, A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Compd.*, (aceptado) (2005).
- [3] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 2 (1949) 57-60.
- [4] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989).
- [5] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P. Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 14-19.
- [6] J. Gjønnes, en *Electron Diffraction Techniques*, ed. J.M. Cowley, vol. 2, IUC-Oxford University Press, Oxford (1993) 223-259.
- [7] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.

## 4.2.2- SISTEMA Ca-Yb-S

### Introducción

El compuesto CaS dopado con elementos de tierras raras tiene interés debido a sus propiedades ópticas [1-7], tal como se indicó en la *Introducción General*, con posibles aplicaciones como materiales electroluminiscentes. La formación de soluciones sólidas entre sulfuros de metales alcalinotérreos (MS) y sesquisulfuros de tierras raras ( $R_2S_3$ ) fue estudiada mediante XRPD por Patrie y col. [8]. La introducción de cationes trivalentes en la matriz provoca la generación de vacantes catiónicas, de acuerdo al siguiente equilibrio de cargas:  $3M^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + \square$ , por lo que estos sistemas pueden formularse como  $M_{1-x}R_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$ . En el caso del CaS existen soluciones sólidas en amplios márgenes de composición con estructura tipo *NaCl* para las tierras raras más pesadas (Dy-Lu), las cuales pueden ocupar coordinación VI (octaedros). Cuando  $R = Dy, Er$  e  $Y$  la solución sólida resultante mantiene la estructura tipo *NaCl* en todo su margen de existencia ( $x \sim 0.30$ ). En el caso de  $R = Yb$  y  $Lu$  se observa la existencia de una superestructura cúbica, con doblaje del parámetro  $a_0$  de la estructura tipo *NaCl* y de una distorsión romboédrica, las cuales se suceden de manera continua. Esta superestructura aparece cuando  $x > 0.16$  para el sistema Ca-Yb-S y se mantiene hasta que  $x \sim 0.50$ . A partir de esta composición se observa el compuesto estequiométrico  $CaYb_2S_4$ , con estructura tipo  $Yb_3S_4$  [9].

En este trabajo se presentarán los estudios realizados en el sistema  $Ca_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ). Los **objetivos principales** son la caracterización estructural y microestructural del sistema mediante TEM y XRPD, junto con la caracterización colorimétrica del mismo, teniendo en cuenta la variación del color con la concentración de  $Yb^{3+}$  en el sistema. Además, se compararán las muestras preparadas con otras previamente estudiadas en nuestro grupo de investigación [10] en las que se emplearon otros materiales de partida y otros métodos de síntesis.

### Preparación de las muestras

Se prepararon tres muestras en el sistema  $Ca_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  con las composiciones nominales  $x = 0.05, 0.10$  y  $0.30$ . Se emplearon los correspondientes nitratos como materiales de partida,  $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  y  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , los cuales fueron tratados en el reactor descrito

en el apartado de *Técnicas Experimentales* de esta memoria. Las condiciones específicas de síntesis son las siguientes:

$$T = 1273 \text{ K}$$

$$t = 4 + 4 \text{ horas}$$

#### Flujo de gases

$$\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}: 50 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{Ar}(\text{CS}_2): 20 \text{ cm}^3/\text{min}$$

### Caracterización estructural y microestructural

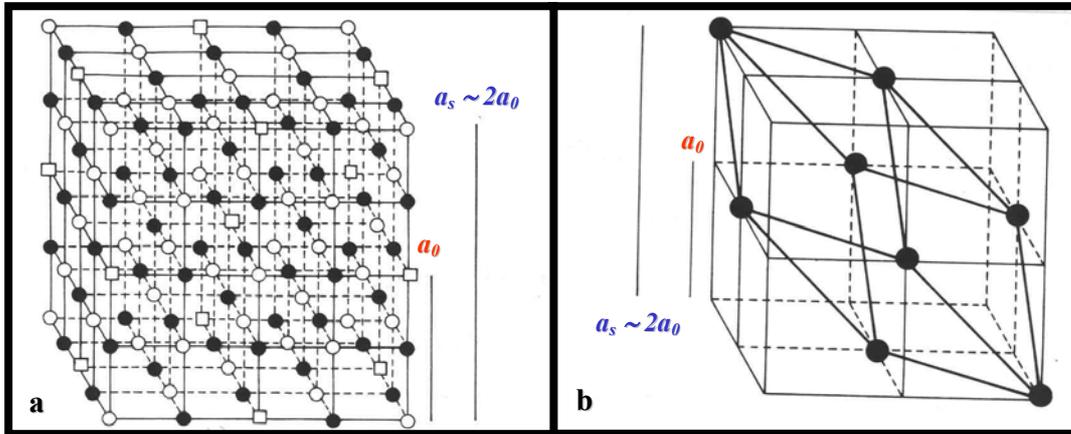
A partir de diagramas de SAED y de XRPD se identificaron las fases presentes en cada caso (ver Tabla 4.2.2.1). Se observó la coexistencia de cristales con estructura tipo *NaCl* y cristales pertenecientes a la *superestructura cúbica doble* en las muestras con composición nominal  $x = 0.10$  y  $x = 0.30$ . Además, en la muestra con  $x = 0.30$  se ha observado la presencia de cristales de  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$ . En el caso de la muestra con menor contenido en  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $x = 0.05$ , sólo está presente la fase tipo *NaCl*. Los parámetros de red se refinaron a partir de los datos de XRPD, observándose una disminución de los mismos con el contenido de  $\text{Yb}^{3+}$ , debido a la diferencia de radios iónicos [11]:  $\text{Ca}^{2+}[\text{VI}] = 0.114 \text{ nm}$ ;  $\text{Yb}^{3+}[\text{VI}] = 0.1008 \text{ nm}$ .

COMPOSICIÓN NOMINAL	$a_0 \text{ (nm)}$	$V_0 \text{ (nm}^3\text{)}$	$a_s \text{ (nm)}$	$V_s \text{ (nm}^3\text{)}$
$\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.03}\square_{0.02}\text{S}$ $x = 0.05$	0.5683(3)	0.18363(8)	-----	-----
$\text{Ca}_{0.90}\text{Yb}_{0.07}\square_{0.032}\text{S}$ $x = 0.10$	0.5678(5)	0.18305(3)	1.1338(1)	1.4576(1)
$\text{Ca}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\square_{0.10}\text{S}$ $x = 0.30$	0.5639(1)	0.17933(1)	1.1278(2)	1.4347(6)

**Tabla 4.2.2.1.** Parámetros de red refinados a partir de datos de XRPD. Se utilizó Si(5N) como patrón interno. El parámetro  $a_0$  corresponde a la fase tipo *NaCl*, mientras que el parámetro  $a_s$  corresponde a la superestructura cúbica.

La superestructura cúbica doble se produce debido al ordenamiento de los cationes a lo largo de los planos  $\langle 111 \rangle$ , y su parámetro es  $a_s \sim 2a_0$  [12]. Puede describirse como 8 celdas tipo *NaCl* unidas, perteneciendo al grupo espacial F-43m. En los diagramas de XRPD

no se observa la distorsión romboédrica de la estructura descrita por Patrie y col. [8], que supondría el desdoblamiento de los máximos de difracción. En la Figura 4.2.2.1 se muestra un esquema de la superestructura cúbica y de la distorsión romboédrica de la misma.

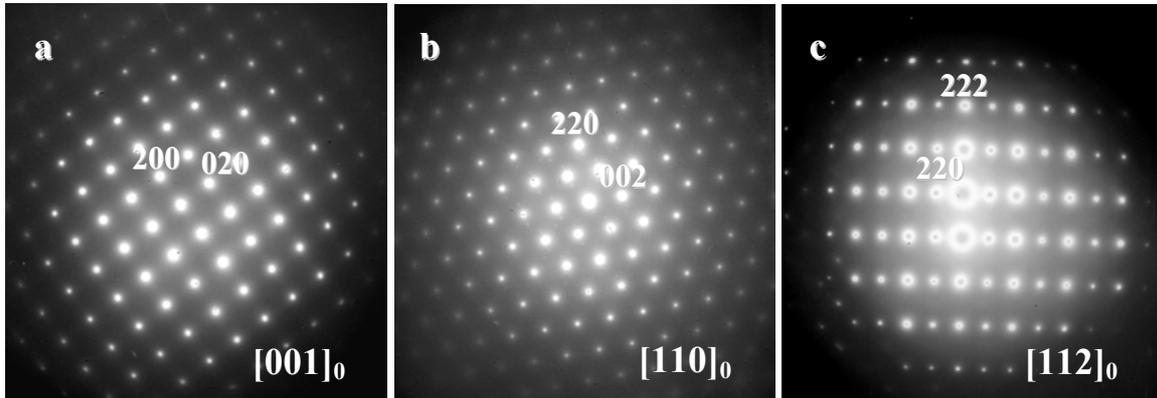


**Figura 4.2.2.1.** a) Modelo de la superestructura cúbica (los círculos blancos representan las posiciones catiónicas, los círculos negros las aniónicas y los cuadrados representan vacantes). b) Distorsión de la superestructura cúbica, originando una red romboédrica, en la que  $a_r = a_0\sqrt{2}$  y con ángulo  $\alpha \sim 60^\circ$ .

El empleo de TEM permite un estudio más detallado de la microestructura del sistema. La muestra con composición nominal  $x = 0.10$  contiene cristales con estructura tipo *NaCl*, cuya composición química, medida semi-cuantitativamente mediante XEDS, es de aproximadamente  $x \sim 0.05$ , es decir,  $\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\square_{0.03}\text{S}$ . Los diagramas de SAED presentan intensidad difractada difusa débil entre los máximos de Bragg, lo cual indica fenómenos de SRO en la subred catiónica, es decir, las vacantes y los cationes no se disponen totalmente al azar (ver Figura 4.2.2.2). La intensidad difusa tiene la forma de bandas que cortan los máximos de difracción, lo cual indica un *estado precursor* de la superestructura cúbica, la cual supone un doblaje de la red de la estructura tipo *NaCl*. En el caso de la muestra con composición nominal  $x = 0.30$ , los cristales con estructura tipo *NaCl* contienen también muy poca cantidad de  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x \sim 0.02$ ).

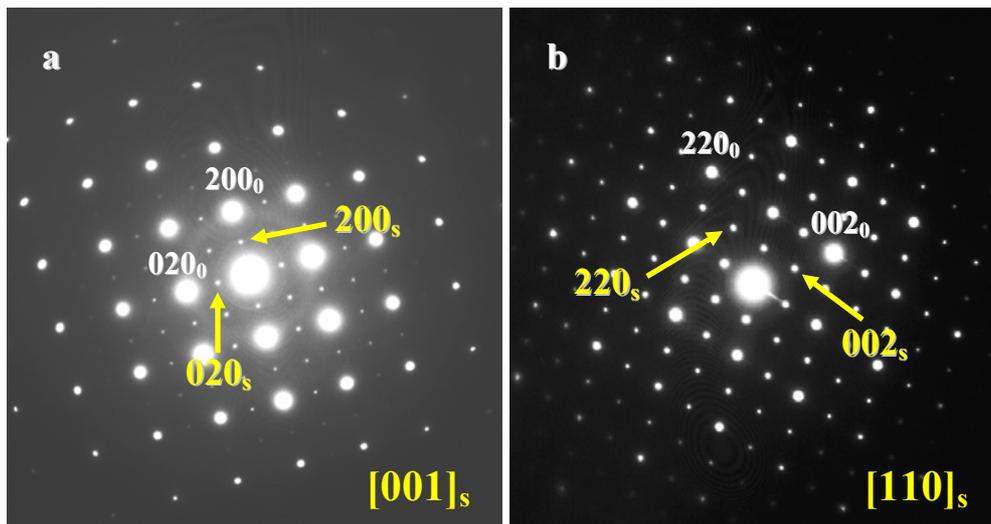
En los diagramas de SAED de los cristales que presentan la superestructura cúbica doble, se observa perfectamente el doblaje de la red debido a la presencia de máximos de difracción extra respecto a la matriz tipo *NaCl* (ver Figura 4.2.2.3). La concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  en este tipo de cristales varía bastante, siendo mayor en aquéllos pertenecientes a la muestra

de composición nominal  $x = 0.30$ . Concretamente, en la muestra con  $x = 0.10$  se observan cristales de superestructura cúbica en el rango de composición  $0.14 \leq x \leq 0.23$ .



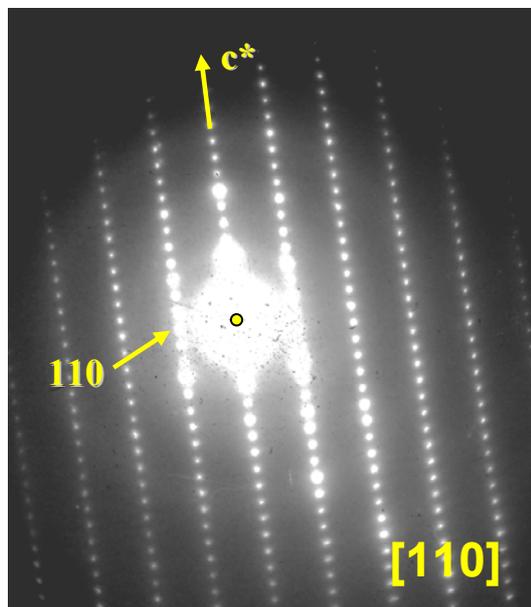
**Figura 4.2.2.2.** Diagramas de SAED de cristales con estructura tipo *NaCl*, pertenecientes a la muestra con composición nominal  $\text{Ca}_{0.90}\text{Yb}_{0.07}\square_{0.03}\text{S}$  ( $x = 0.10$ ). Se observan bandas débiles de intensidad difractada difusa entre los máximos de Bragg, en las direcciones en las que se dobla la red para dar lugar a la superestructura cúbica doble.

En la muestra con  $x = 0.30$ , el rango observado de existencia de la superestructura cúbica es  $0.18 \leq x \leq 0.41$ . Además, tal como se indicó anteriormente, en esta muestra se han encontrado también cristales de  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  [13], de forma minoritaria (ver Figura 4.2.2.4.).



**Figura 4.2.2.3.** Diagramas de SAED correspondientes a la superestructura cúbica doble, obtenidos de cristales de la muestra con composición nominal  $\text{Ca}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\square_{0.10}\text{S}$  ( $x = 0.30$ ). El subíndice '0' se refiere al tipo estructural *NaCl* y 's' a la superestructura.

Estos resultados están de acuerdo con los rangos de composición descritos por Patrie y col. [8], aunque mediante XRPD no es fácil detectar intensidad difractada difusa débil.



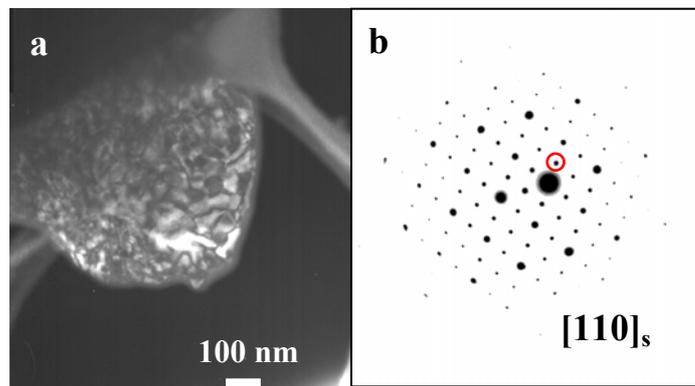
**Figura 4.2.2.4.** Diagrama de SAEDP de un cristal de  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$ , perteneciente a la muestra de composición nominal  $x = 0.30$  (grupo espacial  $\text{Pnma}$ ;  $a = 1.282$  nm;  $b = 1.295$  nm;  $c = 0.383$  nm [13]).

Se han adquirido imágenes de los cristales con superestructura cúbica utilizando la técnica de *campo oscuro* (*Dark Field Imaging*), que consiste en seleccionar un máximo de difracción determinado mediante la apertura de selección de área para formar la imagen [14]. De esta forma, se pueden determinar las zonas específicas que originan ese máximo de difracción. De este modo, se ha comprobado que los cristales indicados presentan una microestructura en dominios, es decir, el doblaje de la red se produce en ciertas zonas del cristal, manteniendo otras la estructura tipo  $\text{NaCl}$ . En la Figura 4.2.2.5 se incluye una imagen de *campo oscuro*, formada a partir de la reflexión  $111_s$  (el diagrama de SAED correspondiente se encuentra en la figura 4.2.2.5b).

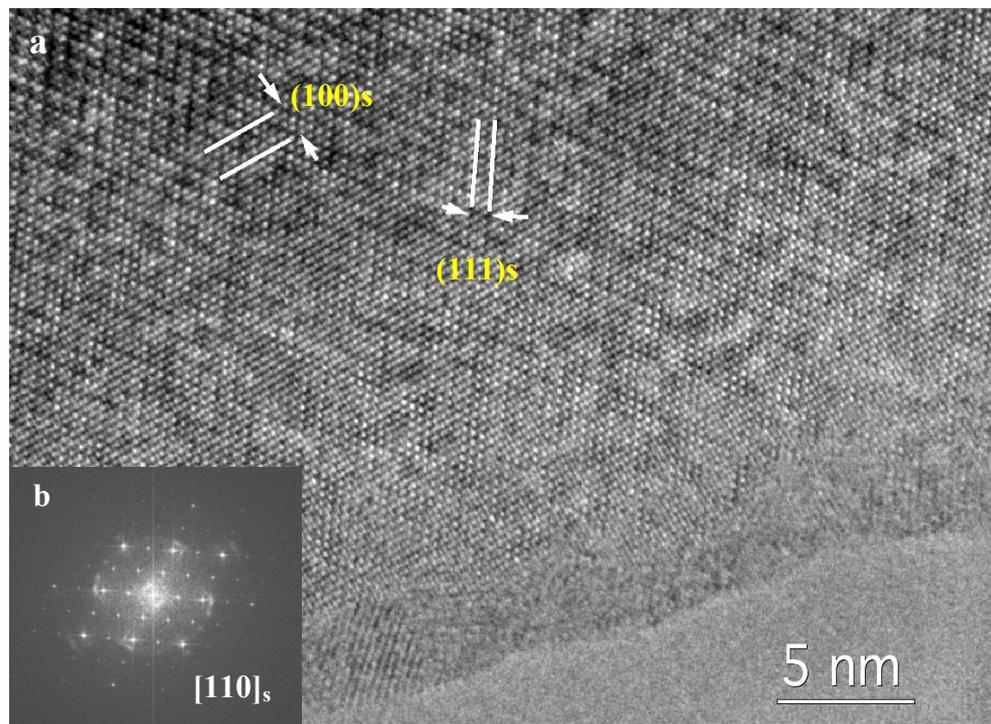
Las imágenes de HRTEM muestran claramente el doblaje de la celda en la superestructura cúbica, tal como se puede comprobar en la Figura 4.2.2.6.

Se ha estudiado la morfología y el tamaño de las partículas de las diferentes muestras pertenecientes a este sistema mediante SEM. Las muestras con  $x = 0.05$  y  $x = 0.10$  presentan

una morfología similar, con partículas de forma redondeada y aspecto fundido, y tamaños comprendidos entre 0.2 y 2.0  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.2.2.7a).

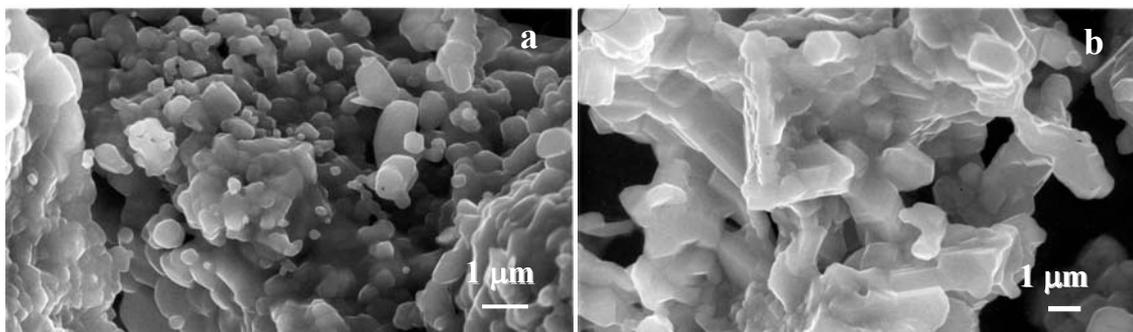


**Figura 4.2.2.5.** a) Imagen de *campo oscuro* de un cristal con superestructura cúbica doble perteneciente a la muestra  $\text{Ca}_{0.90}\text{Yb}_{0.07}\square_{0.03}\text{S}$  ( $x = 0.10$ ). La imagen se ha formado a partir de la reflexión  $111_s$ . Las zonas más brillantes en la imagen se corresponden a dominios de superestructura. b) Diagrama de SAED correspondiente a la imagen anterior, donde se indica la reflexión utilizada.



**Figura 4.2.2.6.** Imagen de HRTEM de un cristal con estructura cúbica doble de la muestra con composición nominal  $\text{Ca}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\square_{0.10}\text{S}$  ( $x = 0.30$ ) y su correspondiente *FFT* (esquina inferior izquierda).

En cambio, las partículas de la muestra con  $x = 0.30$  tienen una forma más facetada y un mayor tamaño de partícula, entre 0.6 y 1.6  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

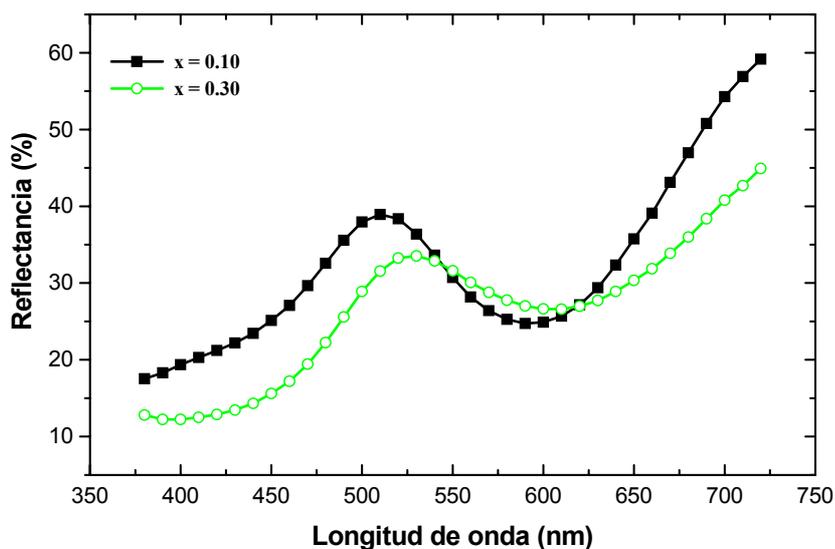


**Figura 4.2.2.7.** Imágenes de SEM pertenecientes a las muestras de composición nominal:

a)  $x = 0.10$ ; b)  $x = 0.30$ .

### Caracterización colorimétrica

La introducción de  $\text{Yb}^{3+}$  en el CaS le otorga color verde, cuyo tono cambia con la concentración de tierra rara. La muestra con menor contenido en  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0.05$ ) presenta a simple vista un aspecto heterogéneo, con partículas blancas (presumiblemente de CaS) y partículas con color verde-azulado. Las otras dos muestras, en cambio, tienen color verde homogéneo, el cual se caracterizó mediante espectros de reflectancia difusa, incluidos en la Figura 4.2.2.8.



**Figura 4.2.2.8.** Espectros de reflectancia difusa en el rango visible de las muestras del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\text{S}_{(1/3)x}$ , con  $x = 0.10$  y  $x = 0.30$ .

Se observan dos máximos de reflectancia en el rango de medida, los cuales cambian ligeramente de posición con la composición. En el espectro de la muestra con  $x = 0.10$  el primer máximo está situado a  $\sim 510$  nm, mientras que en la muestra con  $x = 0.30$  está a  $\sim 530$  nm. Este desplazamiento de las bandas de reflectancia puede atribuirse a la diferente proporción de superestructura cúbica doble en las muestras, mayor en la de  $x = 0.30$ .

A partir de estos espectros de reflectancia difusa se obtuvieron las coordenadas de color  $L^*a^*b^*$  de las muestras:

$$\begin{array}{lll} x = 0.10 \rightarrow L^* = 62.46 & a^* = -12.47 & b^* = 7.03 \\ x = 0.30 \rightarrow L^* = 60.85 & a^* = -11.32 & b^* = 21.72 \end{array}$$

Estos valores indican alta claridad y buena calidad de color. Al compararlos con muestras preparadas a partir de otros precursores (hidroxicarbonatos amorfos) o empleando otros métodos de síntesis [10], se puede comprobar que la calidad de color es superior al utilizar nitratos como materiales de partida.

## Conclusiones

- Las observaciones realizadas en la solución sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\text{□}_{(1/3)x}\text{S}$  están de acuerdo en parte con los resultados descritos previamente por Patrie y col. [8] en este mismo sistema a partir de datos de XRPD, en cuanto al rango de homogeneidad de la superestructura cúbica doble.
- Sin embargo, el empleo de TEM ha permitido obtener información más detallada sobre la estructura y microestructura del sistema, la cual no fue descrita previamente. La existencia de bandas de intensidad difractada difusa entre los máximos de Bragg de la estructura tipo  $\text{NaCl}$  se asocia a la existencia de SRO en la subred catiónica, indicando el estado precursor de la superestructura cúbica doble.
- Mediante imágenes de *campo oscuro* de cristales con superestructura cúbica se puede observar que consisten en dominios. La intensidad difractada difusa en los cristales con estructura tipo  $\text{NaCl}$ , los cuales contienen poca cantidad de  $\text{Yb}^{3+}$  puede asociarse con el tamaño de esos dominios: *clusters* o agregados de superestructura cúbica que crecen, al

aumentar el contenido relativo de  $\text{Yb}^{3+}$  hasta dominios microscópicos (de unos 100 nm, ver Figura 4.2.2.4a).

- Las muestras presentan color verde, con tonos azulados (alto valor de la coordenada  $b^*$ ), siendo la muestra con  $x = 0.30$  la de calidad de color óptima.
- Se han realizado pruebas preliminares de coloración del polipropileno con la muestra de composición nominal  $x = 0.30$  (~ 5 % pigmento), consiguiéndose la coloración del polímero en forma de láminas. Se empleó el mismo método de mezcla que en el caso del sistema Ce-Nd-S-O, con molienda previa de la muestra, debido a que sus partículas se encontraban aglomeradas (tal como se ha observado mediante SEM).

## - REFERENCIAS

- [1] M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, E. Nykänen, M. Tammenmaa, *Chemtronics*, 3 (1988) 113-115.
- [2] M. Pham-Thi, *J. Alloys Compd.*, 225 (1995) 547-551.
- [3] H. Choi, C.H. Kim, C.H. Pyun, S.J. Kim, *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 101-107.
- [4] H. Choi, C.H. Kim, C.H. Pyun, S.J. Kim, *J. Lumin.*, 82 (1999) 25-32.
- [5] S. Xiaolin, H. Guangyan, D. Xinyong, X. Dong, Z. Guilan, T. Guoqing, C. Wenju, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001) 807-810.
- [6] B. Sun, G. Yi, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1194-1198.
- [7] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, *J. Lumin.*, 111 (2005) 139-145.
- [8] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 2 (1965) 187-198.
- [9] L.C. Otero Díaz, B.G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, B39 (1983) 569-575.
- [10] M.D. Hernández-Alonso, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Durán, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 297-302.
- [11] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.
- [12] Z. El Fadli, P. Lemoine, A. Tomas, F. Boron-Verduraz, M Guittard, *Mat. Res. Bull.*, 30 (1995) 671-678.
- [13] M. Patrie, J. Flahaut, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C264 (1967) 395-398.
- [14] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 3, Plenum Press, New York (1996).

**NEW INORGANIC PIGMENTS IN THE Ca-Nd-S SYSTEM:  
STABILIZATION OF  $\gamma$  PHASE**

E. Urones-Garrote<sup>a,\*</sup>, F. Fernández Martínez<sup>b</sup>, A. R. Landa-Cánovas<sup>c</sup>, L. Carlos Otero-Díaz<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid E-28040, Spain

<sup>b</sup> E.U. Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Politécnica, Ronda Valencia 3, Madrid E-28012, Spain

<sup>c</sup> Inst. Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, E-28049, Madrid, Spain

<sup>d</sup> Centro de Microscopía, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, E-28040, Spain.

\* Corresponding author: E-mail address- [esteban@brunilda.sme.ucm.es](mailto:esteban@brunilda.sme.ucm.es)

Phone: +34 913944995      Fax: +34 913944352

**Abstract**

The structure-microstructure and colour properties of the  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) system are studied in this work. The sample with  $y=0$  ( $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ) presents the  $\alpha$ -type structure of the light lanthanide sesquisulphides while the samples containing  $\text{Ca}^{2+}$  ( $y>0$ ) present the  $\gamma$ - $\text{Th}_3\text{P}_4$  type structure. The introduction of  $\text{Ca}^{2+}$  cations in the system, according to the relation  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Nd}^{3+} + \square$  ( $\square$ =cation vacancy), induces the stabilization of the  $\gamma$ -phase at 1173 K, even at very low  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. The samples colour characteristics were studied from reflectance spectra in the visible region. When  $y>0$  the samples present good quality green colour. This system has possible applications as inorganic pigments for plastics and paints.

**Keywords:** B. Chemical synthesis. C. Scanning and transmission electron microscopy. C. X-ray diffraction. C. Point Defects. C. Crystal structure and symmetry

## Introduction

The crystal chemistry of the rare earth sulphides is very complex due to the existence of several structure types, polymorphism and non-stoichiometry [1]. For the sesquisulphides of light rare earth elements (from La to Dy) three structure types exist. The A or  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> type [2] is stable below 1173 K. The B or  $\beta$ -Pr<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O type is admitted to be a series of solid solutions R<sub>10</sub>S<sub>14+x</sub>O<sub>1-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) (R=Rare earth element) [3], although its structure and composition still present some controversies [4,5]. This phase is stable between 1173 and 1473 K. The C or  $\gamma$ -Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> phase [6] is present in the range R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(or R<sub>8/3</sub>□<sub>1/3</sub>S<sub>4</sub>)-R<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (□=cation vacancies) and it has been extensively studied because of its interesting electric and magnetic properties [1]. It is stable above 1473 K. Recently, Rhône-Poulenc patented  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as an inorganic red pigment for plastics [7], which presents excellent colour and tinting properties and results less toxic than the traditional pigment Cd(S,Se) [8]. The stabilization of  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at lower temperatures have been studied by doping with heavy rare earths [9,10], alkaline metals [11] and the use of different precursors [12].

Several sorts of CaS-R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solutions have been reported [1], whose structure depends on the rare earth element. For the lighter ones (from La to Dy and Y) CaS-poor solid solutions exist, presenting the Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure. These solid solutions can be formulated as Ca<sub>(3/2)y</sub>R<sub>2-y</sub>□<sub>0.25-(1/2)y</sub>S<sub>3</sub>, and their composition lies between y=0 (R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) and y=0.5 (Ca<sub>0.75</sub>R<sub>1.50</sub>S<sub>3</sub> or CaR<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). Cation vacancies of the Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure are consumed as the Ca<sup>2+</sup> concentration increases, according to the following relation: 2R<sup>3+</sup> + □ → 3Ca<sup>2+</sup>. In the case of heavy rare earths, NaCl-type solid solutions exist, rich in R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Two-fold cubic superstructure has been observed in some cases at high R<sup>3+</sup> concentration, such as in the CaS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system [13]. This system has been further studied as an inorganic green pigment [14]. Besides, CaR<sub>2</sub>S<sub>4</sub> compounds that do not present the Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure have been reported for heavy rare earths, having the orthorhombic Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-type [15], the CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type [16,17] or the CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type [16] structures.

In this work we present our results concerning to the preparation, structure-microstructure studies and colorimetric characterization of the Ca-Nd-S system, that can be formulated as Ca<sub>(3/2)y</sub>Nd<sub>2-y</sub>□<sub>0.25-(1/2)y</sub>S<sub>3</sub> (0 ≤ y ≤ 0.5). The introduction of CaS in  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> results in the stabilization of the  $\gamma$ -phase of the rare-earth sesquisulphides at lower temperature than 1473 K.

## Experimental Methods

### 1- Preparation of the Samples

Four samples belonging to the  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\text{□}_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$  solid solution were prepared (see Table 1) from the corresponding nitrates –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (see Table 1). These precursors, placed in graphitic crucibles, were treated in a flow of  $\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}$  ( $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) and  $\text{Ar}$  ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) bubbling in  $\text{CS}_2$  at 873 K for 2 hours and at 1173 K for 6 hours more. Each sample was cooled down to room temperature by switching off the furnace, in a flow of Ar to avoid oxidation.

### 2- Characterization Techniques

X-Ray Powder Diffraction (XRPD) data were obtained with a Philips X'pert diffractometer (Cu  $K_\alpha$  radiation) and Si (5N) was employed as internal standard. Scanning Electron Microscopy (SEM) studies were performed with a JEM 6335F microscope (field emission gun) operating at 30 kV. Samples for Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were obtained from suspensions of the corresponding samples ultrasonically dispersed in butanol. One drop of the dispersion was placed on a Cu grid covered with a holey carbon film. A CM200 FEG electron microscope, fitted with a X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (XEDS) analyzer EDAX DX4, was employed to explore the samples reciprocal lattice and for chemical analysis. High Resolution TEM (HRTEM) was carried out with a JEM 3000F (field emission gun) microscope operating at 300 KV and with point resolution of 0.17 nm.

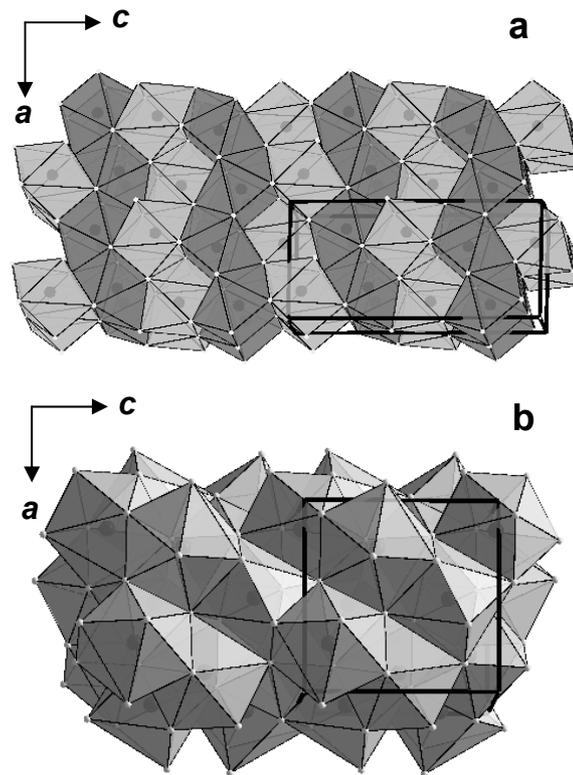
Reflectance spectra and colour coordinates were obtained with a Luci-100 spectrometer (viewing geometry  $d/8^\circ$ ,  $10^\circ$  standard observer and D65 illuminant) in the visible range.

## Results and Discussion

### 1- Structure and Microstructure studies

XRPD data, along with TEM observations, allow to identify the phases present in each sample and to refine the crystal parameters of the  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\text{□}_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$  solid solution (see Table 1). When  $y=0$ , the orthorhombic (Pnma space group)  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  phase is observed [18]. In this structure, the  $\text{Nd}^{3+}$  cations occupy two different crystallographic positions; half of them lie in bicapped trigonal prisms and the other half lie in monocapped trigonal prisms. The polyhedra share their edges while the ones of the same type share the trigonal faces. It can also be considered as the anti-type of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  structure [16]. An idealised model of this

structure is included in Figure 1a. When  $y > 0$ , the sample presents the  $\gamma$ -type phase, and remains of CaS are observed in the X-Ray and in the electron diffraction patterns. This complex structure is built up with chains of  $\{(Nd,Ca)S_8\}$  bisdisphenoids sharing edges and, at the same time, these chains are interpenetrated sharing edges and faces (see Figure 1b). The introduction of  $Ca^{2+}$  in the  $\alpha$ - $Nd_2S_3$  matrix provokes the stabilization of the  $\gamma$  phase, even at low  $Ca^{2+}$  concentration (see XEDS semi-quantitative analyses in Table 1). The formation of this solid solution implies the following charge balance:  $2Nd^{3+} + \square \rightarrow 3Ca^{2+}$ .



**Figure 1. a)** Idealised model of the  $\alpha$ - $Gd_2S_3$  type structure (Pnma space group). Rare earth cations lie in mono-capped trigonal prisms (light grey) and in bi-capped trigonal prisms (dark grey) of sulphur anions; **b)** Idealised model of the  $\gamma$ - $Th_3P_4$ -type structure, where the cations lie at eight-fold coordination in bisdisphenoids

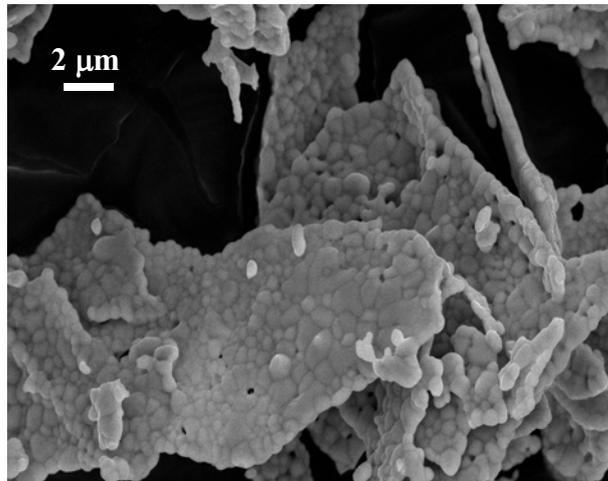
Therefore, cation vacancies are eliminated as  $Ca^{2+}$  concentration increases, i.e., the empty sites in the bisdisphenoids get filled. The  $\alpha$  phase cation sublattice is completely full, whereas the  $\gamma$  phase is non-stoichiometric, existing in the range  $R_2S_3$  (or  $R_{8/3}\square_{1/3}S_4$ ) -  $R_3S_4$ , as it was mentioned before. The presence of vacancies in the cation sublattice accounts for the accommodation of extra cations in the structure, which is not possible in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases

of the light rare earth sesquisulphides. Although the  $\text{Nd}^{3+}$ (VIII) ionic radius (0.1249 nm) is smaller than the  $\text{Ca}^{2+}$ (VIII) one (0.126 nm) [19], the crystal parameter of the samples with  $y > 0$  remains almost constant, see Table 1, (a slight increase of the  $a$  parameter is observed with growing  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, but the variation is inside the standard deviation of the measurement). The elimination of cation vacancies associated with the increasing  $\text{Ca}^{2+}$  concentration partially compensates for the crystal parameter variations, resulting in a non-linear change in this system. These results are in agreement with a previous work on the  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  and  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  compounds [20], since it was reported that the crystal parameter in the composition range  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ - $\text{Nd}_3\text{S}_4$  remains almost constant (apparently, the cation vacancies are completely disordered); in the case of the stoichiometric  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  compound, the  $a$  parameter only dilates  $\sim 0.1\%$  compared with  $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$ .

Nominal Composition	Phase	Crystal parameters (nm)	XEDS composition
$\text{Nd}_2\text{S}_3$ ( $y=0$ )	$\alpha$	$a=0.74406(2)$ ; $b=0.40288(1)$ ; $c=1.55212(4)$	----
$\text{Ca}_{0.15}\text{Nd}_{1.90}\square_{0.20}\text{S}_3$ ( $y=0.10$ ) $\text{Ca}_{0.20}\text{Nd}_{2.53}\square_{0.27}\text{S}_4$	$\gamma$	$a=0.85282(8)$	$\text{Ca}_{0.097(9)}\text{Nd}_{1.94(1)}\text{S}_3$
$\text{Ca}_{0.45}\text{Nd}_{1.70}\square_{0.10}\text{S}_3$ ( $y=0.30$ ) $\text{Ca}_{0.60}\text{Nd}_{2.27}\square_{0.13}\text{S}_4$	$\gamma$	$a=0.8529(2)$	$\text{Ca}_{0.34(8)}\text{Nd}_{1.77(5)}\text{S}_3$
$\text{Ca}_{0.75}\text{Nd}_{1.50}\text{S}_3$ ( $y=0.50$ ) $\text{CaNd}_2\text{S}_4$	$\gamma$	$a=0.8531(1)$	$\text{Ca}_{0.50(3)}\text{Nd}_{1.66(2)}\text{S}_3$

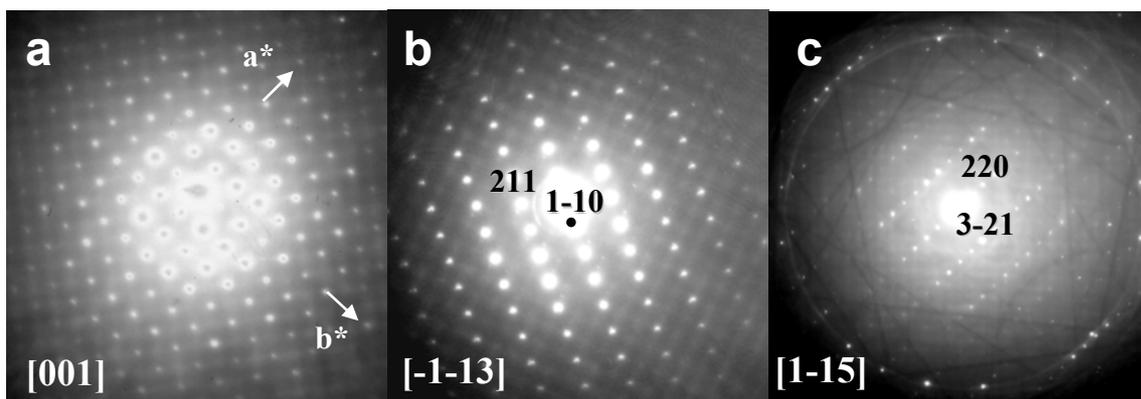
**TABLE 1.** Refined unit cell parameters of the samples belonging to the Ca-Nd-S system. The nominal compositions are denoted as derived from  $\text{R}_2\text{S}_3$  and from  $\text{R}_3\text{S}_4$  stoichiometries. The XEDS composition values were obtained from the average of ten different crystals.

SEM micrographs were taken to observe the shape and size of the particles in each sample. As it can be seen in Figure 2, the samples consist of plate-like agglomerates of particles, whose diameters lie in the range 0.25-1.30  $\mu\text{m}$ .



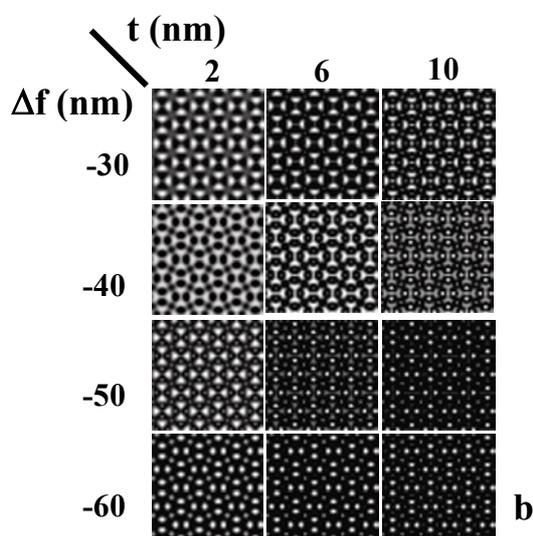
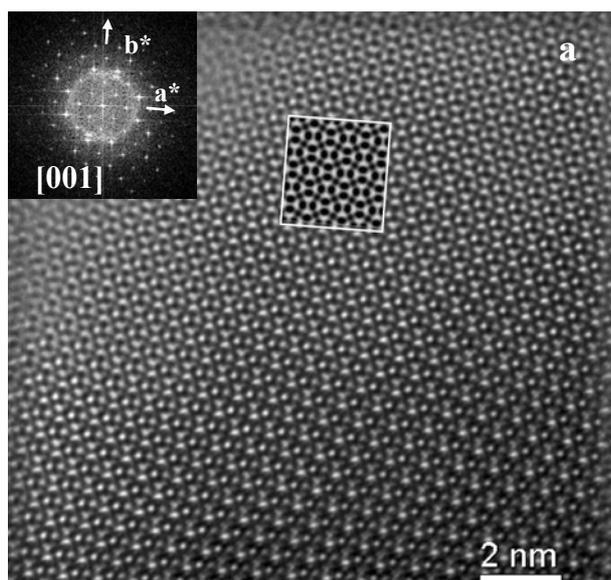
**Figure 2.** SEM micrograph of the sample with nominal composition  $y=0.30$ .

The Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns of  $y>0$  crystals show diffuse scattered intensity along different orientations, as it can be seen in Figure 3. This diffuse intensity is associated with short-range order phenomena in the system, implicating that the cations and the vacancies are not completely at random in the cation sublattice. XEDS semi-quantitative chemical analyses (Table 1) indicate that the actual  $\text{Ca}^{2+}$  concentration is lower than the nominal one. The stoichiometric phase  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  is not obtained and the solid solution limit is  $y\sim 0.35$  in the experimental conditions used in this work.



**Figure 3.** SAED patterns of  $\gamma$ -phase crystals along **a)**  $[001]$  zone axis ( $y=0.10$  sample), **b)**  $[-1-13]$  zone axis ( $y=0.10$ ) sample and **c)**  $[1-15]$  zone axis ( $y=0.50$  sample), which show diffuse scattered intensity between the Bragg maxima.

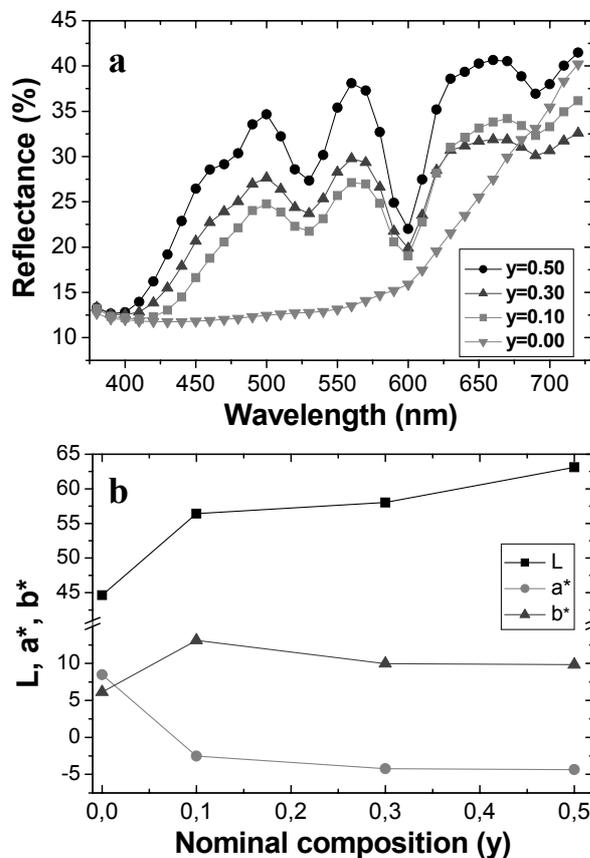
HRTEM images of the  $\gamma$ -type phase were obtained. They are typical of well-ordered crystals without extended defects, as it can be observed in the Fourier-filtered image included in figure 4a, obtained from a crystal of the sample with nominal composition  $y=0.30$ . In order to check the experimental contrast, simulated images were calculated for various crystal thickness ( $t$ ) and defocus ( $\Delta f$ ) values of the  $\gamma$ -type structure (see Figure 4b). The best fit is found at  $t=2$  nm and  $\Delta f=-40$  nm.



**Figure 4.** **a)** Fourier-Filtered HRTEM micrograph along  $[001]$  direction, taken from a crystal belonging to the  $y=0.30$  sample. The Fast-Fourier Transform of the image is included as an inset at the upper left corner. **b)** Simulated images at different conditions of the  $\gamma$ -phase structure. The image with defocus  $\Delta f = -40$  nm and thickness  $t=2$  nm is the best fit with the experimental one.

## 2- Colour Characterization

The introduction of CaS into the  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> matrix induces a change from dark red ( $y=0$ ) to green colour ( $y>0$ ). The reflectance spectrum in the visible region of the  $y=0$  sample (see Figure 5a) shows a strong absorption band under  $\sim 600$  nm, typical of red colour. However, the spectra taken from the three samples containing Ca<sup>2+</sup> present typical Nd<sup>3+</sup> absorption bands in the visible region at  $\sim 525$ ,  $\sim 575$ ,  $\sim 600$  and  $\sim 680$  nm. Notice that there is no displacement between these bands, which implies that the change of the relative reflection intensities is responsible of the variation of the L\*-a\*-b\* colour coordinates (see Figure 5b).



**Figure 5.** a) Reflectance spectra of the samples; b) Variation of the colour coordinates with the Ca<sup>2+</sup> content.

The change to green colour, which is quantified by the L\*-a\*-b\* colour coordinates calculated from the reflectance spectra [8], is observed at low Ca<sup>2+</sup> concentration ( $y=0.10$  nominal composition). The negative a\* values (red-green coordinate) and positive b\* values (yellow-blue coordinate) are responsible for the colour shade in each case. The relatively high L\* coordinate is indicative of high colour lightness. The a\* and b\* colour coordinates remain

almost constant with the increasing  $\text{Ca}^{2+}$  concentration whereas the  $L^*$  coordinate shifts to higher values. These results indicate that the hue and saturation are not modified by the dopant concentration while the colour lightness increases. The  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  colour coordinates are typical of dark red colour. The results described above suggest that the colour change of the pigment from dark red to green is caused by the structural transformation from  $\alpha$ -type to  $\gamma$ -type structure, with generation of cation vacancies. The study of the possible applications of this system as inorganic pigments in plastics is in progress.

**Acknowledgements.** The authors would like to acknowledge the financial support from the MCyT to the project with reference MAT2003-08465-C02-01/02.

## References

- [1] J. Flahaut, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979), 1-88.
- [2] C.T. Prewitt, A.W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1090-1093.
- [3] P. Besançon, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 1064-1066.
- [4] D. Carré, P. Laruelle, P. Besançon, *C.R Acad Sc. Paris*, C270 (1970) 537-539.
- [5] T. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.*, 175 (1991) 309-319.
- [6] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 2 (1949) 57-60.
- [7] J.N. Berte, en *High Performance Pigments*, H.M. Smith (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, (2002), 27-40.
- [8] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, VCH, Germany, 1993.
- [9] F. Marrot, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, P. Maestro, *J. Alloys Comp.*, 259 (1997) 145-152.
- [10] S. Roméro, A. Mosset, J.C. Trombe, P. Macaudière, *J. Mater. Chem.*, 7(8) (1997) 1541-1547.
- [11] J.C. Trombe, M. Verelst, *J. Alloys Comp.*, 323-324 (2001) 66-69.
- [12] S. Roméro, A. Mosset, P. Macaudière, J.C. Trombe, *J. Alloys and Comp.*, 302 (2000) 118-127.
- [13] Z. El Fadli, P. Lemoine, A. Tomas, F. Boron-Verduraz, M. Guittard, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 671-678.
- [14] M.D. Hernández-Alonso, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Durán, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Comp.*, 323-324 (2001) 297-302.
- [15] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 89 (1990) 237-259,
- [16] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York, 1989.
- [17] A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, *Aust. J. Chem.*, 45 (1992) 1473-1487.
- [18] A.W. Sleight, C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 11 (1968) 2282-2288
- [19] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.
- [20] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M.P Pardo, S.M. Golabi, L. Domange, *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 14-19.

### 4.3- SISTEMA Mg-Yb-S

En esta sección se describirán las observaciones realizadas en el sistema Mg-Yb-S, que se trata de la solución sólida entre el MgS y el  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ . Se ha observado la existencia de una solución sólida con estructura tipo *NaCl* con transición a estructura tipo *espinela*. A partir de la estequiometría  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  (espinela normal) se han encontrado fases estequiométricas con estructura derivada del tipo *NaCl* mediante la operación cristalográfica de *maclado químico a nivel de celda unidad*. Este sistema ha dado lugar a tres publicaciones, las cuales se incluyen al final del apartado correspondiente.

### 4.3.1- FASES TIPO *NaCl-Espinel*

Tal como se ha dicho previamente, la solución sólida con estructura tipo *NaCl* entre el MgS y sesquisulfuros de tierras raras,  $R_2S_3$ , ha sido estudiada extensamente mediante XRPD [1]. Cuando  $R = Yb$ , se puede formular como  $Mg_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$ , generándose vacantes catiónicas en el sistema, siguiendo el mismo mecanismo que en el sistema Ca-Yb-S:  $3Mg^{2+} \rightarrow 2Yb^{3+} + \square$ .

En esta memoria se van a describir los resultados obtenidos en el estudio de esta solución sólida. Los **objetivos principales** son la caracterización estructural-microestructural del sistema mediante TEM y técnicas asociadas (EELS y XEDS) y la caracterización colorimétrica del mismo. Se prepararon 10 muestras dentro del siguiente rango de composición:  $0 \leq x \leq 0.75$ , es decir entre MgS y la espinela normal  $MgYb_2S_4$ . Parte de los resultados obtenidos se han recogido en 2 publicaciones, incluidas al final de esta sección. La *Publicación 3* [2] recoge un estudio preliminar de las muestras, con especial atención a la caracterización colorimétrica de las mismas. En la *Publicación 4* [3] se presenta una caracterización microestructural completa de la solución sólida Mg-Yb-S. A continuación se realiza un resumen de los resultados y de las conclusiones obtenidas.

#### Preparación de las muestras

Se han preparado 10 muestras en el sistema  $Mg_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) (ver Tabla 1 en *Publicación 4*) a partir de los nitratos correspondientes –  $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  y  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  –, los cuales fueron tratados bajo las condiciones experimentales siguientes, en el reactor descrito en el apartado de *Técnicas Experimentales*:

**T** = 1273 K

**t** = 5 + 5 horas

**Flujo de gases**

$H_2S(10\%)/Ar$ : 50 cm<sup>3</sup>/min

$Ar(CS_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/min

### Caracterización estructural y microestructural

El estudio del sistema mediante TEM y XRPD permitió identificar las fases presentes en cada muestra. La estructura media tipo *NaCl* se mantiene exclusivamente hasta la composición nominal  $x = 0.30$  (ver Tabla 1 en *Publicación 3 y 4*), a partir de la cual se observa la existencia de una fase con estructura tipo *espinela* [4,5]. Los parámetros cristalinos aumentan con el contenido de  $\text{Yb}^{3+}$  en las muestras monofásicas, siguiendo la regla de Vegard (variación lineal de los parámetros con la composición de la solución sólida) (ver Figura 1 en la *Publicación 4*), ya que el radio iónico del  $\text{Yb}^{3+}$  en coordinación octaédrica (0.1008 nm) es mayor que el del  $\text{Mg}^{2+}$  (0.0710 nm) [6]. A partir de la composición nominal  $x = 0.35$ , los parámetros de red se mantienen prácticamente constantes, indicando que se ha alcanzado el límite de la solución sólida bajo las condiciones experimentales de síntesis descritas anteriormente.

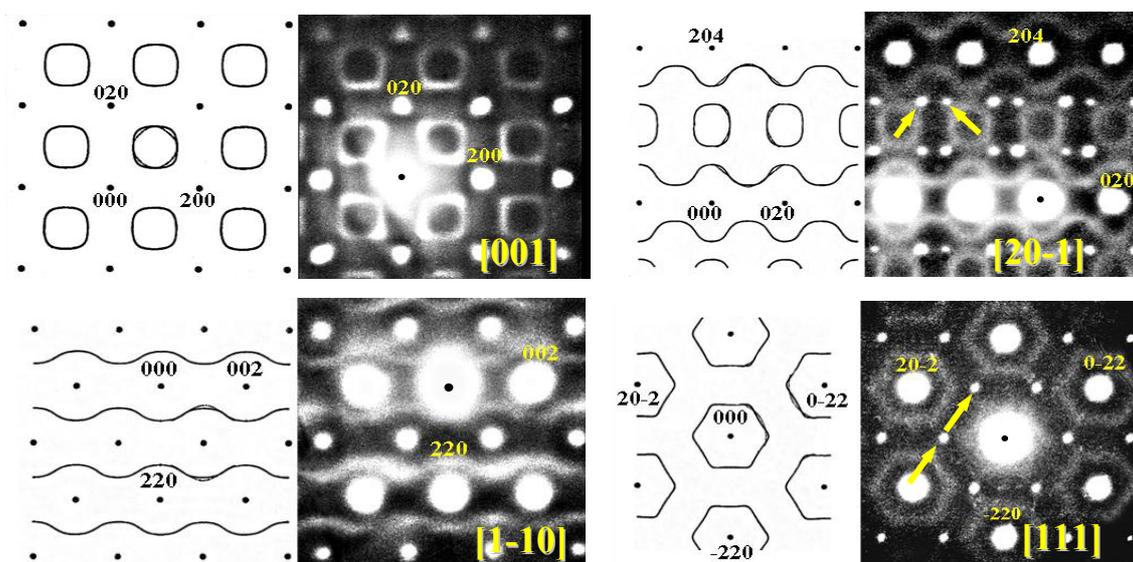
Tal como se observa en la Tabla 1 de la *Publicación 4* los análisis químicos mediante XEDS indican que la composición nominal coincide prácticamente con la experimental en el caso de las muestras monofásicas con estructura tipo *NaCl*, mientras que a partir de  $x = 0.35$ , su composición se mantiene prácticamente constante. Por otro lado, los cristales con estructura tipo *espinela* presentan exceso catiónico respecto a la estequiometría 1:2:4.

En el caso de la fase con estructura tipo *espinela*, los parámetros de red no aumentan significativamente al incrementar la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$ , ya que se compensa con la eliminación del exceso de  $\text{Mg}^{2+}$  y el consumo de vacantes catiónicas en la estructura, respecto a la composición estequiométrica  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ .

Los estudios mediante SEM indican que las muestras presentan partículas aglomeradas de formas redondeadas y tamaños comprendidos entre 1-4  $\mu\text{m}$ . (ver Figura 1 en la *Publicación 3*).

Mediante el análisis de las muestras con TEM es posible realizar un estudio más detallado de sus características microestructurales. Los diagramas de SAED de los cristales con estructura tipo *NaCl* muestran intensidad difractada difusa entre los máximos de Bragg, indicando la existencia de SRO en la subred catiónica (ver Figura 2 en *Publicación 3 y 4*). A partir de la observación de los diagramas a lo largo de diferentes ejes de zona se deduce que la forma de la intensidad difusa es similar a la descrita anteriormente para carburos metálicos con deficiencia aniónica,  $\text{MC}_{1-x}$  [7], la cual coincide con la superficie representada en la Figura 3 de la *Publicación 4*:  $\cos x + \cos y + \cos z = 0$  [8]. En la Figura 4.3.2.1 se ha incluido una comparación de los diagramas SAED de las muestras con composición nominal  $x = 0.30$

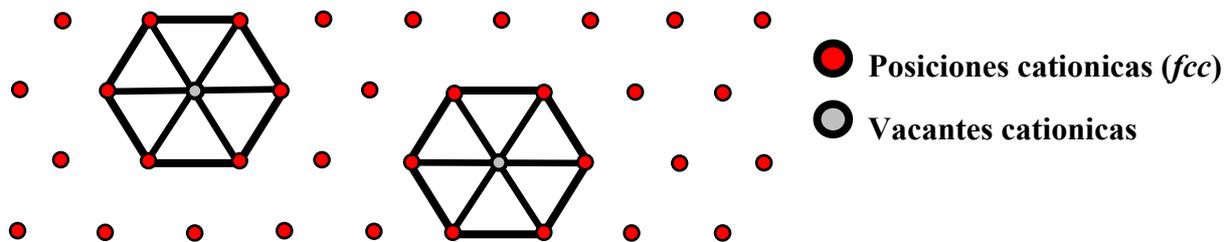
con los cálculos realizados por Sauvage y Parthé en carburos metálicos [7], observándose la gran similitud de la forma de la intensidad difractada difusa en ambos casos. En algunos diagramas SAED se observan máximos de difracción adicionales respecto a la estructura base tipo  $NaCl$  (grupo espacial  $Fm-3m$ ), originados por la presencia de defectos extensos, tal como se explicará más adelante.



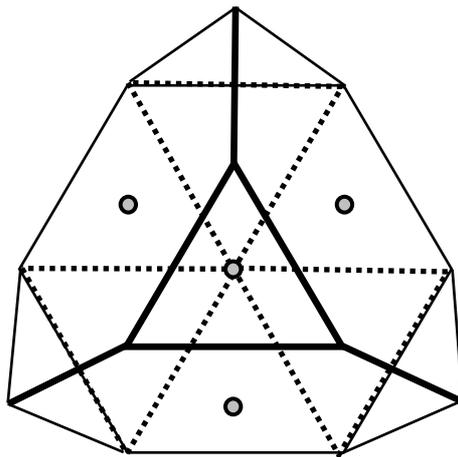
**Figura 4.3.1.1.** Comparación de los diagramas de SAED experimentales de cristales con estructura tipo  $NaCl$  (muestra  $x = 0.30$ ) con los cálculos realizados por Sauvage y Parthé [7]. Obsérvese la existencia de máximos de difracción adicionales, marcados con flechas, en los ejes de zona  $[20-1]$  y  $[111]$ .

Los espectros ELNES (*Energy-Loss Near Edge Structure*) ofrecen datos sobre la coordinación local de los átomos en la estructura [9]. Se han obtenido espectros del borde Mg-K del MgS (estructura tipo  $NaCl$ , 100% del  $Mg^{2+}$  en coordinación octaédrica) y del compuesto  $MgYb_2S_4$  (*espinela* normal, 100% del  $Mg^{2+}$  en coordinación tetraédrica) como patrones de coordinación (ver Figura 4 de la *Publicación 4*). La mayor diferencia entre ellos es la existencia de un pico intenso a  $\sim 1318$  eV en el espectro del  $Mg^{2+}$  octaédrico, que está claramente ausente en el caso del  $Mg^{2+}$  tetraédrico. El espectro de una cristal con estructura tipo  $NaCl$  con intensidad difractada difusa presenta dicho pico con una intensidad menor que el del MgS, lo cual indica que presenta ocupación parcial de huecos octaédricos y tetraédricos por parte del  $Mg^{2+}$ .

El origen de la intensidad difractada difusa en este sistema puede atribuirse a la generación de agregados o *clusters* a medida que aumenta la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$ . Primero se generan *clusters* bidimensionales en forma de hexágonos de cationes con las vacantes en el centro [10]. En la figura 4.3.1.2 se incluye un modelo de estos agregados bidimensionales. Al aumentar el porcentaje de  $\text{Yb}^{3+}$  en la solución sólida, los *clusters* no pueden existir como unidades estructurales aisladas y condensan compartiendo las aristas para dar lugar a *clusters* tridimensionales en forma de tetraedros truncados [11], tal como se representa en la Figura 4.3.1.3. El catión  $\text{Mg}^{2+}$  se desplaza al centro del tetraedro truncado. Por lo tanto, las observaciones mediante espectroscopia EELS están de acuerdo con este mecanismo de SRO. La disposición catiónica del *cluster* tridimensional coincide con la de la estructura tipo *espinela*



**Figura 4.3.1.2.** Agregados o *clusters* bidimensionales propuestos como mecanismo de SRO para el sistema Mg-Yb-S.



**Figura 4.3.1.3.** *Cluster* tridimensional formado por condensación de los agregados de la figura anterior al aumentar la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  en el sistema ( $x \geq 0.25$  [11]).

Algunos cristales de estructura tipo  $NaCl$  y composición nominal  $Mg_{0.70}Yb_{0.20}\square_{0.10}S$  ( $x = 0.30$ ) presentan defectos perpendiculares a las direcciones  $\langle 111 \rangle$ , tal como se observa en las imágenes de TEM y en los diagramas de SAED correspondientes (bandas monodimensionales de intensidad difusa a lo largo de  $\langle 111 \rangle^*$ ) (ver Figura 3 en la *Publicación 3* y Figuras 5 y 6 en la *Publicación 4*). Estas bandas de intensidad difusa (**streaking**) son las responsables de los máximos de difracción adicionales observados en algunos diagramas de SAED, al cortar con la esfera de Ewald en determinadas direcciones. La anchura mínima de los defectos es  $\sim 0.6$  nm, que coincide con  $d(111)_{\text{espinela}}$  o  $\sim 2d(111)_{NaCl}$ . El análisis de estos defectos mediante imágenes filtradas de energía (EFTEM) indica que la concentración de  $Mg^{2+}$  es mayor en la matriz que en los defectos, tal como se ve en la Figura 7 de la *Publicación 4*. En el *Apéndice* de esta memoria se han incluido más detalles sobre la técnica de EFTEM. Por lo tanto, a la vista de los datos descritos anteriormente, estos defectos son láminas de estructura tipo *espinela* intercrecidas en la matriz tipo  $NaCl$ .

Cuando la composición nominal es  $x \geq 0.35$  se observa la presencia de una fase con estructura tipo *espinela*. Los *clusters* tridimensionales descritos previamente condensan para dar lugar a esta fase cuando la concentración de vacantes es  $\sim 14\%$  [11]. De acuerdo a los análisis por XEDS esta fase *espinela* presenta exceso catiónico (ver Tabla 1 de la *Publicación 4*), con una estructura intermedia entre  $NaCl$  y la *espinela* normal, es decir, con parte del  $Mg^{2+}$  ocupando también posiciones octaédricas. En la *espinela* normal,  $MgYb_2S_4$ , el 100 % del  $Mg^{2+}$  ocupa posiciones tetraédricas (8a) y el 100%  $Yb^{3+}$  ocupa las posiciones octaédricas 16d (grupo espacial Fd-3m). En la fase tipo *espinela* con exceso catiónico, el  $Mg^{2+}$  ocupa ambos tipos de posiciones, compartiendo los sitios octaédricos 16d y 16c con el  $Yb^{3+}$ , al azar (las posiciones 16c están totalmente vacías en la *espinela* normal). Ambos tipos estructurales comparten el mismo armazón catiónico, que es la estructura de la atacamita [12], el cual se mantiene a lo largo de esta transición estructural [11] (ver Figura 8 de la *Publicación 4*). Por lo tanto, la estructura de la atacamita puede describirse como la *espinela* con los huecos tetraédricos vacíos o como la estructura tipo  $NaCl$  con la mitad de los huecos octaédricos vacíos. Esta similitud es la que explica la flexibilidad estructural de la solución sólida estudiada.

En el rango de composición  $0.35 \leq x \leq 0.45$  se han encontrado cristales con estructura tipo *espinela* que presentaban defectos extensos perpendiculares a las direcciones  $\langle 111 \rangle$ , tal como se observa en las imágenes de TEM y en los diagramas SAED (presencia de bandas monodimensionales de intensidad difusa a lo largo de  $\langle 111 \rangle^*$ ) (ver Figura 4 de *Publicación 3* y

Figuras 9 y 10 de la *Publicación 4*). Mediante imágenes de EFTEM (Figura 5 de la *Publicación 3*) se ha observado que la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  en los defectos es mayor que en la matriz tipo *espinela*. Además, al comparar los espectros EELS (borde Mg-K) de zonas de un cristal con defectos y otro cristal sin ellos (composición nominal  $x = 0.45$ ) se observa la existencia de un importante porcentaje de  $\text{Mg}^{2+}$  octaédrico en el primer caso (ver Figura 12 de la *Publicación 4*). Por lo tanto, los defectos observados, cuya anchura mínima es de  $\sim 0.6$  nm, son láminas de estructura tipo *NaCl*, en la matriz tipo *espinela*.

Se han encontrado, a su vez, cristales que presentan ambos tipos estructurales intercrecidos, tal como se muestra en la imagen de HRTEM de la Figura 6 en la *Publicación 3*.

Cuando la composición nominal es  $x \geq 0.60$  las muestras tienen el tipo estructural *espinela* normal, con composición muy próxima a  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ , sin defectos extensos. La muestra con  $x = 0.75$  es monofásica, mientras que la de  $x = 0.60$  presenta cierto porcentaje de cristales con estructura tipo *NaCl*.

### Caracterización colorimétrica

La introducción de  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz incolora del MgS dota de color amarillo al sistema. En la Figura 7a de la *Publicación 3* se incluyen los espectros de reflectancia de las muestras, observándose una fuerte banda de absorción por debajo de 450 nm. La mejor calidad de color se ha encontrado en la muestra con composición nominal  $x = 0.30$ , la cual presenta las siguientes coordenadas de color:  $L^* = 76.47$ ;  $a^* = 5.07$ ;  $b^* = 52.35$ . Esta muestra es la de mayor concentración nominal de  $\text{Yb}^{3+}$  que mantiene exclusivamente el tipo estructural *NaCl*. Los altos valores positivos de  $b^*$  y los bajos valores de  $a^*$  indican una alta calidad y pureza del color amarillo en todo el sistema. Además, el alto valor de la coordenada  $L^*$  indica una alta luminosidad del color.

### Conclusiones

La solución sólida  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) muestra una transición continua desde el tipo estructural *NaCl* ( $x \geq 0$ ) a la *espinela* normal  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  ( $x = 0.75$ ), con alta flexibilidad estructural al acomodarse la introducción de vacantes y los cambios de composición mediante fenómenos de SRO. Esto ocurre de forma continua hasta la

segregación de defectos extensos cuando  $x = 0.30$ , alcanzándose en este punto el límite de la flexibilidad estructural del sistema. Los defectos extensos actúan como sumidero de cationes y/o vacantes.

En el rango de composiciones  $0.35 \leq x \leq 0.45$ , la creciente concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  provoca la condensación y el ordenamiento de *clusters* tridimensionales para originar una fase tipo *espinela* con exceso catiónico en posiciones octaédricas.

Las muestras presentan un color amarillo de alta calidad, incluso a bajas concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$ . El alto tamaño de partícula hace necesario moler las muestras antes de estudiar sus posibles aplicaciones como pigmento inorgánico en plásticos.

## REFERENCIAS

- [1] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 2 (1965) 187-198.
- [2] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Compd.*, 374 (2004) 197-201.
- [3] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3524-3531.
- [4] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, 4 (1979) 317-339.
- [5] K.E. Sickafus, J.M. Willis, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(12) (1999) 3279-3292.
- [6] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.
- [7] M. Sauvage, E. Parthé, *Acta Crystallogr.*, A28 (1972) 607-616.
- [8] M. Sauvage, E. Parthé, *Acta Crystallogr.*, A30 (1974) 239-246.
- [9] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1996).
- [10] M. Bakker, C.M. Plug, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 49-57.
- [11] Y.A. Kesler, D.S. Filimonov, *Inorg. Mater.*, 30(11) (1994) 1255-1266.
- [12] J.B. Parise, B.G. Hyde, *Acta Crystallogr.*, C42 (1986) 1277-1280.

### 4.3.2- FASES CON ESTRUCTURA DE *MACLADO QUÍMICO A NIVEL DE CELDA UNIDAD*

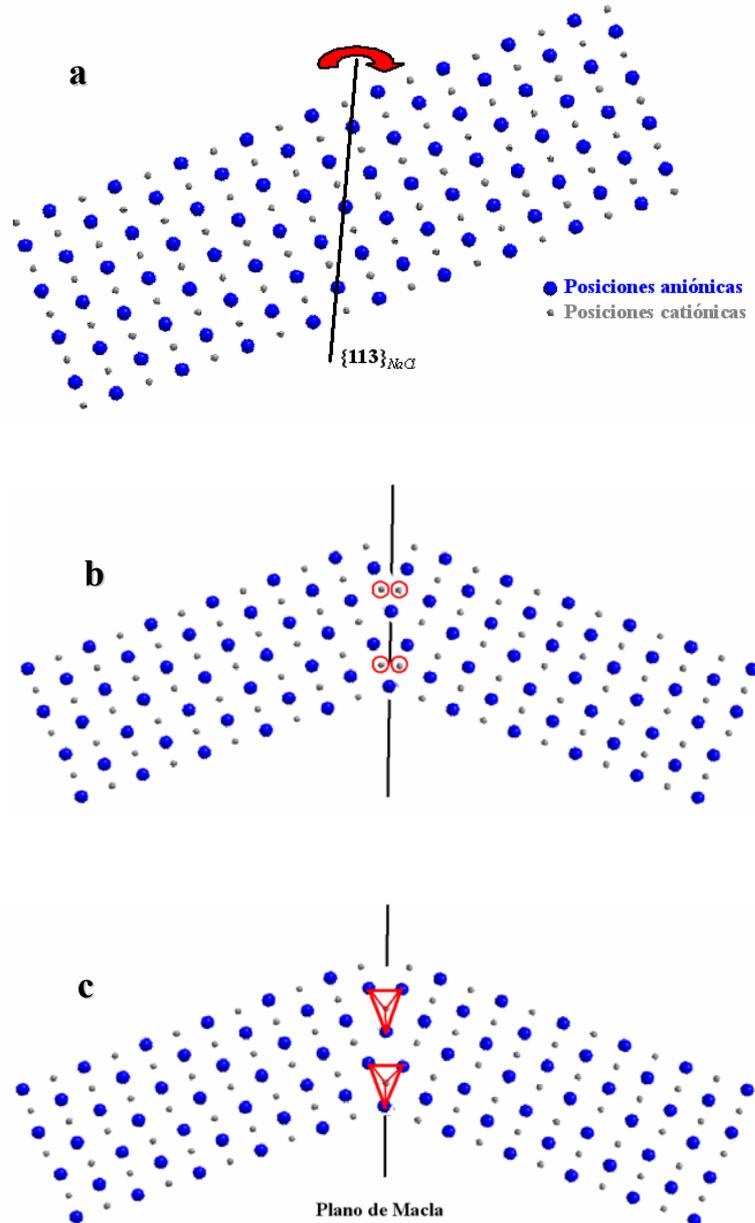
Al extender el estudio del sistema  $Mg_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  anteriormente descrito a composiciones con  $x \geq 0.75$ , es decir, con concentraciones de  $Yb^{3+}$  iguales o superiores a la de la espinela  $MgYb_2S_4$ , se encontraron nuevas fases no descritas en este sistema. La caracterización, mediante TEM y XRPD, de estas muestras ha revelado que su estructura puede describirse mediante la operación cristalográfica de *maclado químico a nivel de celda unidad* (*Chemical Twinning – CT*) [1,2], derivada de la estructura base tipo *NaCl*. Parte de los resultados obtenidos se han recogido en la *Publicación 5*.

El **objetivo principal** del estudio de estas nuevas fases es su determinación estructural mediante TEM y técnicas asociadas, como EELS, XEDS y microdifracción de electrones.

#### **Maclado químico a nivel de celda unidad**

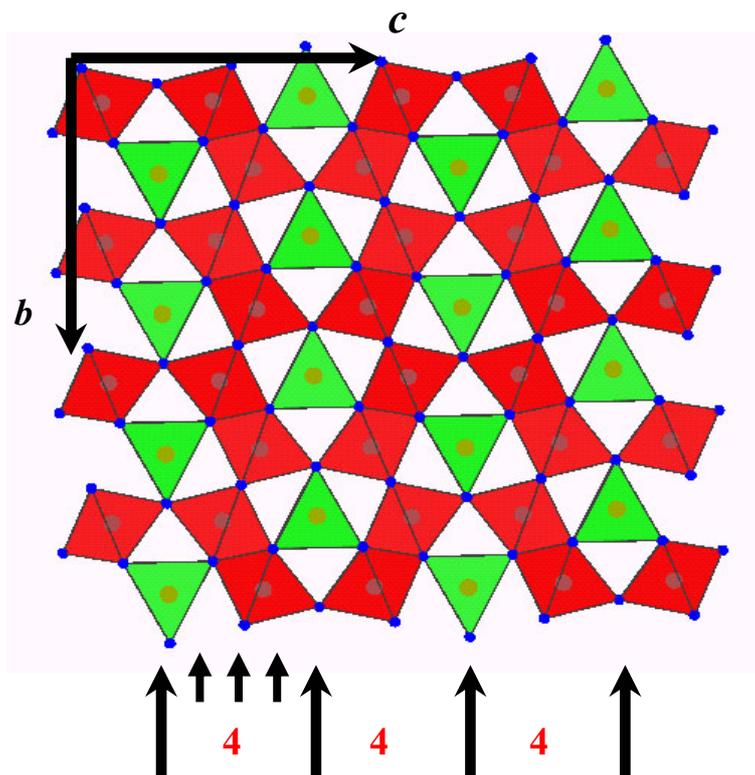
Tal como se indicó en la *Introducción General* de esta memoria, la descripción y comprensión de las estructuras cristalinas puede facilitarse mediante el empleo de relaciones entre estructuras aparentemente complejas y una base geométrica más simple [3]. El *maclado químico a nivel de celda unidad* (CT) es una operación cristalográfica que genera un gran número de estructuras cristalinas por reflexión o rotación. El efecto de esta operación sobre una red con estructura tipo *NaCl*, proyectada en la dirección [1-10], se muestra en la Figura 4.3.2.1. El maclado en los planos  $\{113\}_{NaCl}$  (reflexión) provocaría que existiesen pares de posiciones catiónicas adyacentes, que están marcadas con círculos rojos en la Figura 4.3.2.1.b. Debido a que ambas posiciones no pueden ocuparse a la vez, el resultado final de esta operación se muestra en la Figura 4.3.2.1.c: una sola posición catiónica se desplaza a mitad de camino de las anteriores, quedando en el centro de un **prisma trigonal** de aniones. El plano que contiene los prismas trigonales se denomina **plano de macla** o **plano de composición**. Por lo tanto, el número de posiciones catiónicas disponibles se reduce al aplicar la operación de CT, al reemplazar dos sitios octaédricos por un prisma trigonal, “eliminándose” vacantes catiónicas, de forma que puede justificarse la variación de composición. Además, el hueco prismático es algo mayor que el octaédrico. Los prismas trigonales, comparten caras triangulares en el plano de macla, paralelo a  $(113)_{NaCl}$ . Esta descripción de la operación de CT

no pretende ofrecer un mecanismo de reacción para la generación de estructuras cristalinas, sino un modelo geométrico que permite facilitar su descripción, pero que permite justificar las observaciones de defectos extensos de planos de CT en el microscopio electrónico.



**Figura 4.3.2.1.** Operación de CT sobre una red tipo  $NaCl$ , proyectada a lo largo de la dirección  $[1-10]$ . b) La reflexión de la estructura en el plano  $(113)_{NaCl}$  provoca que pares de posiciones cationicas queden muy próximas. c) Al no poder ocuparse ambas posiciones a la vez, se desplaza un catión al centro de un nuevo intersticio, en forma de prisma trigonal de aniones, y se elimina el otro catión. Estos nuevos poliedros se sitúan en el plano de macla o de composición, paralelo a  $\{113\}_{NaCl}$ .

Si esta operación se produce de forma repetida y ordenada pueden generarse series homólogas de estructuras, análogas a las producidas por *cizalladura cristalográfica* (CS). Los planos de macla están separados entre sí por bloques de estructura tipo *NaCl*, cuya extensión y periodicidad varía de unas fases a otras. El grosor de estos bloques puede definirse como el número de capas atómicas paralelas a los planos de macla, nomenclatura propuesta por Andersson y Hyde [1]. Por ejemplo, en la Figura 4.3.2.2 se muestra un modelo de la estructura del compuesto  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  [4], que puede derivarse del tipo *NaCl* mediante la operación de CT. En este caso, hay 4 capas atómicas,  $4 \times d(113)_{\text{NaCl}}$ , entre planos de macla en los bloques tipo *NaCl*, por lo que esta fase puede denominarse como  $\dots(4,4)\dots$ . Cuando la anchura de los bloques es igual a ambos lados del plano de composición, la fase tendrá simetría ortorrómbica (grupo espacial  $\text{Cmcm}$  o  $\text{Cmc}2_1$ , normalmente), mientras que si es diferente la fase resultante presentará simetría monoclinica (grupo espacial  $\text{C}2/m$ ).



**Figura 4.3.2.2.** Modelo idealizado del tipo estructural  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  (orientación [100]), que presenta estructura de CT con bloques tipo *NaCl* de anchura  $4 \times d(113)_{\text{NaCl}}$  a ambos lados de los planos de macla (en la figura están marcados con flechas grandes). Por lo tanto, de acuerdo a la nomenclatura que se va a emplear en esta memoria, se puede describir como una fase CT  $\dots(4,4)\dots$  (simetría ortorrómbica, grupo espacial  $\text{Cmcm}$ ). Los octaedros  $\{\text{TiO}_6\}$  de los bloques

tipo *NaCl* se han representado en rojo y los prismas trigonales biapicados  $\{\text{CaO}_{6+2}\}$  de los planos de macla o de composición se han representado en color verde (se han omitido los ápices en los prismas para simplificar la figura)

La operación de CT sobre la estructura base tipo *NaCl* es bastante común, produciendo un gran número de series homólogas en diferentes sistemas, incluyendo sulfuros, óxidos, sulfosales o boruros, denominándose *serie homóloga de la lilianita* [5], debido a la estructura del  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  [6].

Además de las fases derivadas del tipo estructural *NaCl*, también se producen series homólogas al aplicar la operación de CT sobre el empaquetamiento hexagonal compacto [2]. Por otro lado, la aplicación de una *reflexión* y una *translación* [2] también permite describir un gran número de estructuras cristalinas.

A continuación, se incluye un resumen de los resultados obtenidos en el estudio de las 4 nuevas fases encontradas en el sistema Mg-Yb-S, con estructura de maclado químico.

### Preparación de las muestras

Se prepararon 4 muestras con diferentes composiciones nominales (ver Tabla 1 de la *Publicación 5*) a partir de los correspondientes nitratos -  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Las condiciones específicas de reacción en el sistema descrito en el apartado de *Técnicas Experimentales* son las siguientes:

a) Relación *Mg:Yb*  $\rightarrow$  1:2 y 1:4

**T** = 1273 K

**t** = 5 + 5 horas

**Flujo de gases**

$\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}$ : 50 cm<sup>3</sup>/min

$\text{Ar}(\text{CS}_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/min

b) Relación *Mg:Yb*  $\rightarrow$  3:8 y 1:3

**T** = 798 K

**t** = 4 horas

**T** = 1273 K

**t** = 4 horas

**Flujo de gases**

$\text{H}_2\text{S}(10\%)/\text{Ar}$ : 50 cm<sup>3</sup>/min

$\text{Ar}(\text{CS}_2)$ : 20 cm<sup>3</sup>/min

### Caracterización de las muestras

Los diagramas de XRPD, en el rango de  $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , presentan un gran número de máximos de difracción debido a la presencia de varias fases con celdas unidad grandes y relacionadas entre sí. Además, los máximos son anchos, indicando la existencia de defectos. Estas observaciones se han confirmado mediante observaciones con TEM. Por lo tanto, se han identificado las fases presentes a través de diagramas de SAED y se han determinado sus estructuras mediante TEM. Los parámetros cristalinos se han refinado a continuación con datos de XRPD.

#### - $\text{MgYb}_2\text{S}_4$

En la muestra de composición nominal  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ , el diagrama de XRPD indica la presencia en este caso de la *espinela*  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  y de otras fases. Como fase mayoritaria, se ha identificado una estructura de simetría ortorrómbica a partir de diagramas de SAED (ver Figura 1 de la *Publicación 5*). Los parámetros aproximados obtenidos a partir de dichos diagramas son:

$$a \sim 0.37 \text{ nm} \quad b \sim 1.25 \text{ nm} \quad c \sim 1.26 \text{ nm}$$

En esos diagramas se observa, a menudo, alargamiento monodimensional de los máximos de difracción a lo largo de  $c^*$ , indicando la presencia de defectos perpendiculares a esa dirección. Los análisis con XEDS indican que la relación Mg:Yb = 0.46, muy cercana, entonces, a la relación nominal 1:2. Existen varias fases ortorrómbicas de sulfuros ternarios con dicha relación catiónica, entre las que destacan el tipo estructural  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  [4] (grupo espacial Cmc), el tipo  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  [7] (grupo espacial Pnma) y el tipo  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  [8] (grupo espacial Pnma).

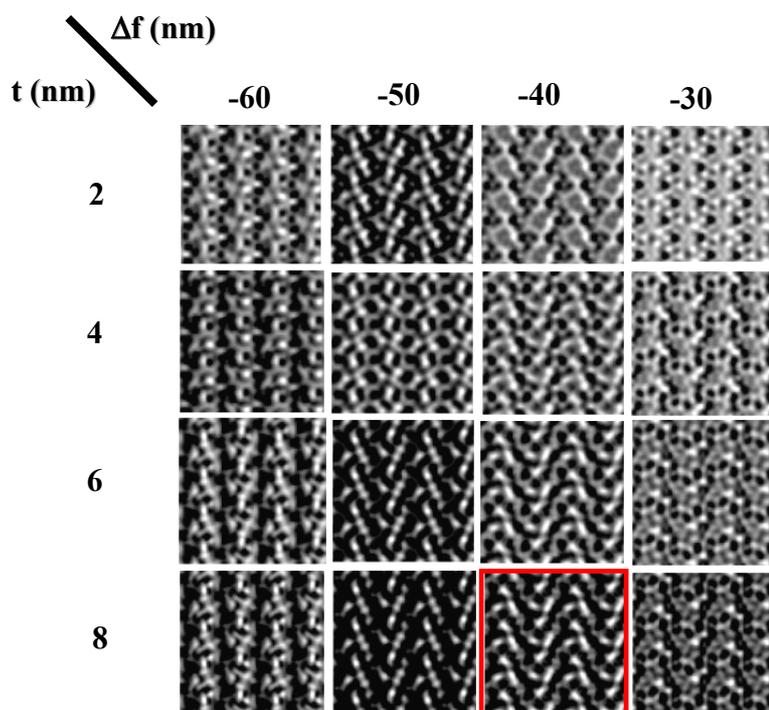
El grupo espacial que presenta la estructura encontrada puede identificarse por medio de diagramas de microdifracción de electrones [9,10], estudiando su *simetría ideal*, la cual tiene en cuenta la posición y la intensidad relativa de los máximos de difracción. Mediante los diagramas de la Figura 2 de la *Publicación 5* puede afirmarse que la fase ortorrómbica estudiada presenta el grupo espacial Cmc, de acuerdo a las extinciones sistemáticas encontradas y a la *simetría ideal* del diagrama de la Figura 2c de la *Publicación 5*.

Por lo tanto, la fase mayoritaria encontrada en esta muestra presenta la estequiometría 1:2:4 (XEDS:  $\text{Mg}_{0.93(4)}\text{Yb}_{2.03(4)}\text{S}_4$ ), y es isoestructural con el tipo  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ , es decir, puede

describirse como una fase de CT tipo  $\dots(4,4)\dots$  (ver el modelo estructural en la Figura 3 de la *Publicación 5* o en la Figura 4.3.2.2 de esta memoria, a lo largo de  $[100]$ ).

La fase con estructura tipo *espinela* que coexiste con la fase CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> y presenta la misma estequiometría ideal 1:2, tiene menor contenido de Yb<sup>3+</sup> (XEDS: Mg<sub>1.1(1)</sub>Yb<sub>1.92(7)</sub>S<sub>4</sub>). Pequeñas diferencias en la composición de los cristales provocan la aparición de esta dos diferentes estructuras en las condiciones de síntesis empleadas.

El modelo estructural propuesto se ha confirmado a partir de imágenes de HRTEM a lo largo del eje corto de la estructura, en este caso el eje *a*. Para poder obtener estas imágenes se han utilizado cortes realizados con un ultramicrotomo del polvo policristalino embebido en resina. De esta manera, puede llegarse al eje de zona deseado, pues la orientación preferencial de los cristales los dejaba fuera del alcance de giro del portamuestras del microscopio empleado (JEM 3000F, doble giro  $\pm 20^\circ$ ). La imagen incluida en la Figura 4 de la *Publicación 5* coincide con una de las imágenes simuladas (desenfoque  $\Delta f = -40$  nm; espesor,  $t = 8$  nm) (ver Figura 4.3.2.3) a partir de las posiciones atómicas del tipo estructural  $CaTi_2O_4$  y los parámetros cristalinos experimentales medidos a partir de los diagramas de SAED. Esto confirma que la fase ortorrómbica encontrada, CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, es isoestructural con el  $CaTi_2O_4$ .



**Figura 4.3.2.3.** Serie de imágenes simuladas a diferentes desenfoques ( $\Delta f$ ) y valores de espesor del cristal ( $t$ ), de la estructura CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> proyectada en la dirección  $[100]$ . La imagen encuadrada en rojo es la que mejor se ajusta a la imagen experimental de la Figura 4 en la *Publicación 5*.

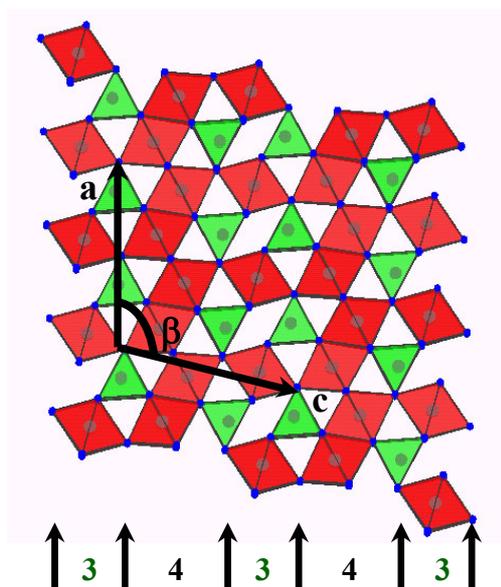
- **MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>**

La muestra con relación catiónica nominal 1:4 presenta de forma mayoritaria una fase de simetría monoclinica, cuyos parámetros de red, obtenidos a partir de diagramas de SAED (ver Figura 5 de la *Publicación 5*), son los siguientes:

$$a \sim 1.26 \text{ nm} \quad b \sim 0.37 \text{ nm} \quad c \sim 1.15 \text{ nm} \quad \beta \sim 105^\circ$$

La relación Mg:Yb en estos cristales, medida a través de análisis de XEDS, es  $\sim 0.26$ , muy cercana, por lo tanto, a la relación nominal 1:4. Una posible estructura con esa estequiometría es el tipo  $Y_5S_7$  [7], que es una fase de CT tipo  $\dots(4,3)\dots$ . El grupo espacial se ha identificado mediante diagramas de microdifracción (Figura 6 de la *Publicación 5*), siendo el C2/m. Por lo tanto, la fase mayoritaria observada puede describirse como una estructura de CT  $\dots(4,3)\dots$  (XEDS: Mg<sub>1.03(6)</sub>Yb<sub>3.98(4)</sub>S<sub>7</sub>). En los diagramas de SAED de la Figura 5 en la *Publicación 5* se observa alargamiento monodimensional de los máximos a lo largo de  $c^*$  (defectos extensos) y la existencia de maclas macroscópicas paralelas al plano (001).

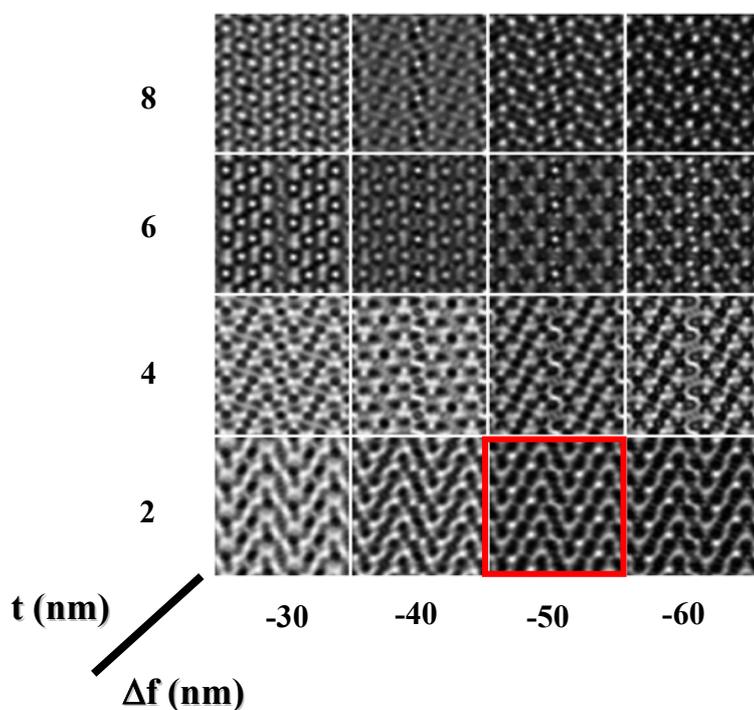
El modelo estructural idealizado de la estructura de la fase CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> a lo largo del eje bse incluye en la Figura 7 de la *Publicación 5* y en la Figura 4.3.2.4 de esta memoria. Como se ha indicado previamente, se corresponde a una estructura de CT monoclinica tipo  $\dots(4,3)\dots$ , con los prismas trigonales ocupados por Yb<sup>3+</sup> y los octaedros ocupados al azar por el Mg<sup>2+</sup> y el resto del Yb<sup>3+</sup> (50%).



**Figura 4.3.2.4.** Modelo idealizado de la estructura de la fase CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (isoestructural con el tipo  $Y_5S_7$ ), a lo largo de la orientación [010]. Los bloques tipo *NaCl* entre los planos de macla son de

una extensión  $3xd(113)_{NaCl}$  y  $4xd(113)_{NaCl}$ , es decir, una secuencia  $...(4,3)...$  Los octaedros  $\{(Yb,Mg)S_6\}$  están representados en rojo, y los prismas trigonales  $\{YbS_6\}$  en verde.

Para confirmar el modelo estructural propuesto, se han obtenido imágenes de HRTEM a lo largo del eje corto de la estructura (en este caso, el eje  $b$ ). En la Figura 8 de la *Publicación 5* se incluye una de estas imágenes, junto con su FFT correspondiente. Además, se han realizado simulaciones utilizando las posiciones atómicas del tipo  $Y_5S_7$  y los parámetros de la fase CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> obtenidos a partir de los diagramas de SAED (ver Figura 4.3.2.5). La simulación que mejor se ajusta a la imagen experimental se realizó con un desenfoque  $\Delta f = -50$  nm y un grosor del cristal  $t = 2$  nm. De esta manera, se confirma que el compuesto CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> es isoestructural con la fase de CT-Y<sub>5</sub>S<sub>7</sub>.



**Figura 4.3.2.5.** Serie de imágenes simuladas a diferentes desenfoques ( $\Delta f$ ) y valores de espesor del cristal ( $t$ ), de la estructura CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> proyectada en la dirección [010]. La imagen encuadrada en rojo es la que mejor se ajusta a la imagen experimental de la Figura 4 en la *Publicación 5*.

-  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  y  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ 

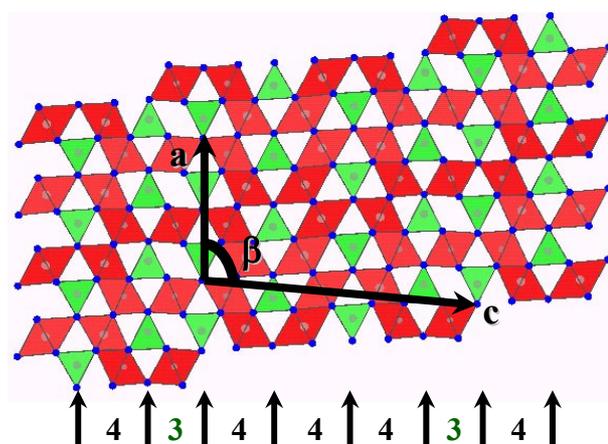
El estudio mediante TEM de las muestras descritas previamente permitió observar la existencia de desorden a lo largo de  $c^*$  junto con la presencia de otras fases ordenadas e intercrecimientos entre ellas. Estas nuevas fases ordenadas tenían relaciones Mg:Yb experimentales de 3:8 y 1:3. Se prepararon dos nuevas muestras con esas composiciones nominales.

En el caso de la relación catiónica 3:8, los análisis por XEDS de los cristales de la nueva fase indican que Mg/Yb  $\sim$  0.38, lo cual está cerca de una estequiometría ideal  $\text{A}_3\text{B}_8\text{S}_{15}$  (XEDS:  $\text{Mg}_{3.04(9)}\text{Yb}_{7.97(6)}\text{S}_{15}$ ). Esta fase presenta simetría monoclinica y los siguientes parámetros de red aproximados, medidos a partir de diagramas de SAED (ver Figura 9 de la *Publicación 5*):

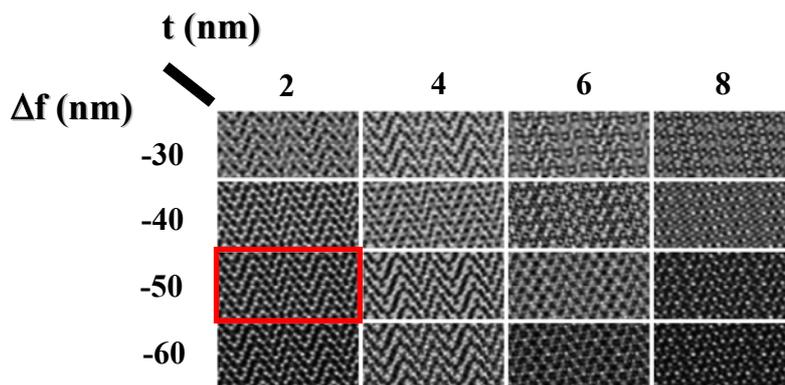
$$a \sim 1.26 \text{ nm} \quad b \sim 0.37 \text{ nm} \quad c \sim 2.40 \text{ nm} \quad \beta \sim 100^\circ$$

Esta fase ha sido descrita previamente en el sistema Mn-Er-S [11,12] como una fase de CT con secuencia  $\dots(4,4,4,3)\dots$ , cuyo modelo ideal se muestra en la Figura 4.3.2.6 y en la Figura 11 de la *Publicación 5*.

A partir de imágenes de HRTEM a lo largo del eje  $b$  (Figura 10 de la *Publicación 5*) y de su comparación con imágenes simuladas incluidas en la Figura 4.3.2.7, (cálculos realizados con las posiciones atómicas ideales directamente obtenidas a partir de las imágenes y del modelo ideal, con grupo espacial  $\text{C2/m}$ ) permite confirmar que la fase descrita tiene una estructura de CT con secuencia  $\dots(4,4,4,3)\dots$



**Figura 4.3.2.6.** Modelo estructural idealizado de la estructura de la fase CT- $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  a lo largo de la orientación  $[010]$ , la cual presenta una secuencia de láminas de maclado  $\dots(4,4,4,3)\dots$ . Los octaedros  $\{(\text{Yb},\text{Mg})\text{S}_6\}$  están representados en rojo, y los prismas trigonales  $\{\text{YbS}_6\}$  en verde.



**Figura 4.3.2.7.** Imágenes simuladas de la estructura de la fase CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>, a partir de las posiciones atómicas ideales medidas en el modelo y en las imágenes de alta resolución. La simulación que mejor se ajusta a la imagen de HRTEM experimental de la Figura 10 en la *Publicación 5* está ecuada en rojo ( $\Delta f = -50$  nm;  $t = 2$ ).

En la siguiente tabla se recogen las posiciones atómicas ideales obtenidas directamente del modelo estructural  $...(4,4,4,3)..$  y las imágenes de HRTEM (grupo espacial C2/m y parámetros de red medidos a partir de los diagramas de SAED, tal como se ha comentado anteriormente).

ÁTOMO	Posición de Wyckoff	$x$	$y$	$z$
Yb (PT) <sub>1</sub>	$4i$	0.370	0.000	0.354
Yb (PT) <sub>2</sub>	$4i$	0.720	0.000	0.0977
(Yb,Mg) (Oh) <sub>1</sub>	$4i$	0.130	0.000	0.147
(Yb,Mg) (Oh) <sub>2</sub>	$4i$	0.188	0.000	0.256
(Yb,Mg) (Oh) <sub>3</sub>	$4i$	0.440	0.500	0.185
(Yb,Mg) (Oh) <sub>3</sub>	$2a$	0.000	0.000	0.000
S1	$4i$	0.360	0.000	0.030
S2	$4i$	0.080	0.000	0.0977
S3	$4i$	0.325	0.000	0.167
S4	$4i$	0.560	0.000	0.224
S5	$4i$	0.789	0.000	0.285
S6	$4i$	0.030	0.000	0.355
S7	$4i$	0.760	0.000	0.430
S8	$2d$	0.00	0.500	0.500

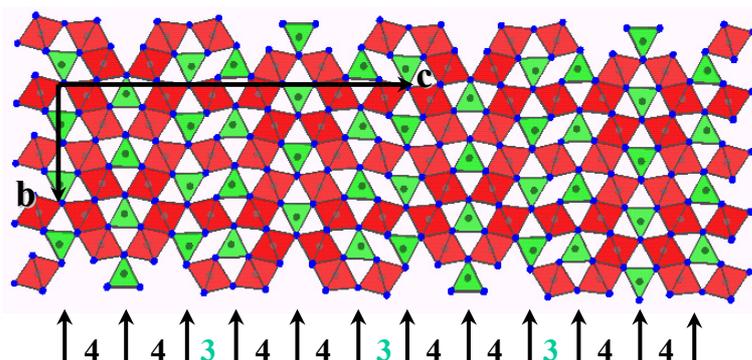
**Tabla 4.3.2.1.** Posiciones atómicas de la estructura de la fase CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> (PT: Prisma Trigonal; Oh: posición octaédrica).

En el caso de la muestra con relación catiónica nominal 1:3 se encontraron mediante TEM las fases tipo CT descritas anteriormente, cristales con desorden y otros de una nueva fase ordenada, de simetría ortorrómbica y con los siguientes parámetros de red obtenidos a partir de diagramas de SAED (ver Figura 12 en la *Publicación 5*)

$$a \sim 0.37 \text{ nm} \quad b \sim 1.26 \text{ nm} \quad c \sim 3.50 \text{ nm}$$

La relación Mg/Yb medida mediante análisis semicuantitativos de XEDS en estos cristales es  $\sim 0.32$ , lo cual se corresponde con la nominal. Los parámetros de red y la composición química se asemejan a los de la fase tipo  $\text{Fe}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  [13] (grupo espacial Cmc $m$ ), que se corresponde a una fase de CT con secuencia de planos de macla ... $(4,4,3,4,4,3)$ ... Por lo tanto, la nueva fase observada puede describirse como CT- $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  (XEDS:  $\text{Mg}_{1.96(7)}\text{Yb}_{6.03(5)}\text{S}_{11}$ ).

Este modelo se ha confirmado a través de imágenes de HRTEM y su comparación con las correspondientes imágenes simuladas, tal como se puede observar en la Figura 13 de la *Publicación 5* (eje de zona [110]). En la Figura 4.3.2.8 se muestra un modelo estructural idealizado de la fase CT-  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ , a lo largo de la dirección [100] (eje corto).

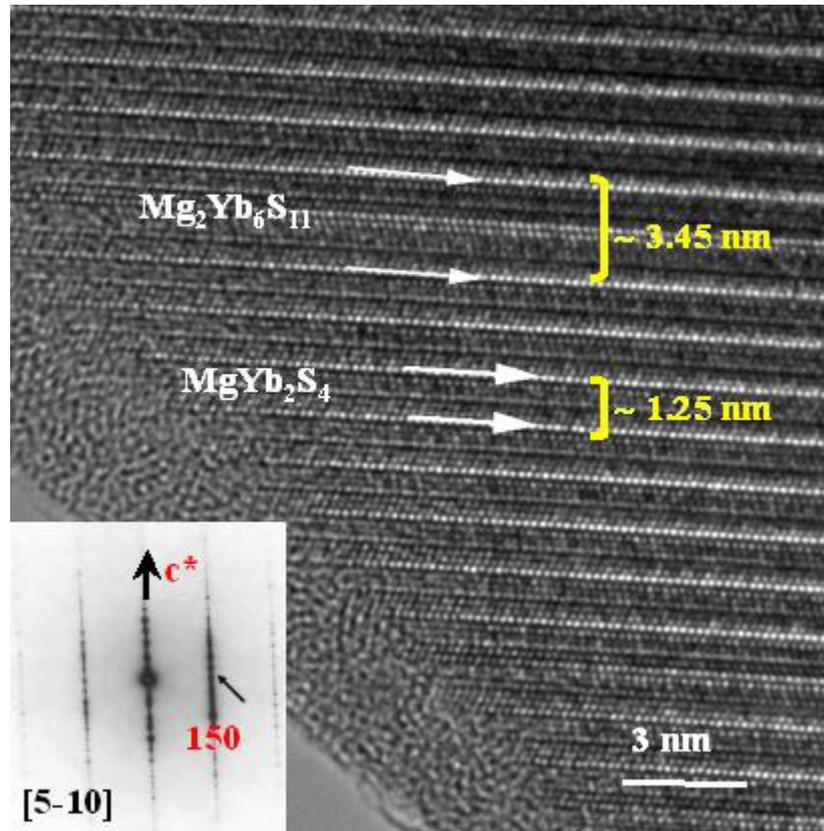


**Figura 4.3.2.8.** Modelo estructural idealizado de la estructura de la fase CT- $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  a lo largo de la orientación [100], la cual presenta una secuencia de láminas de maclado ... $(4,4,3,4,4,3)$ ... Los octaedros  $\{(\text{Yb},\text{Mg})\text{S}_6\}$  están representados en rojo, y los prismas trigonales monoapicados  $\{\text{YbS}_{6+1}\}$  en verde (los ápices han sido omitidos para mejorar la claridad de la figura).

El desorden a lo largo de  $c^*$  es común a todas estas fases de CT descritas previamente, y se han observados intercrecimientos entre las mismas, tal como se muestra en la Figura 15 de la *Publicación 5* o en la Figura 4.3.2.9 de esta memoria, donde se pueden observar diferentes fases de CT intercrecidas a lo largo de  $c$  aparentemente al azar.

En las fases de CT el parámetro  $c$  indica la periodicidad de los bloques de macla, ya que  $c \sim n \times d(113)_{\text{NaCl}}$  en las fases ortorrómbicas y  $d(001) \sim n \times d(113)_{\text{NaCl}}$  en las fases

monoclínicas ('n' es el valor de la extensión total de los bloques tipo  $NaCl$  entre los planos de macla), por lo que está directamente relacionado con la estequiometría de cada fase. El valor de 'n' puede derivarse a partir de la periodicidad de la superestructura a lo largo de  $[113]_{NaCl}^*$  (o a lo largo de  $c^*$  de la fase de CT). En la Figura 16 de la *Publicación 5* se muestra la fila  $c^*$  de cada una de las fases descritas previamente.



**Figura 4.3.2.9.** Imagen de HRTEM de un intercrecimiento de las fases CT- $MgYb_2S_4$  y CT- $Mg_2Yb_6S_{11}$ . El correspondiente diagrama de SAED se incluye en la esquina inferior izquierda (eje de zona  $[5-10]$ ).

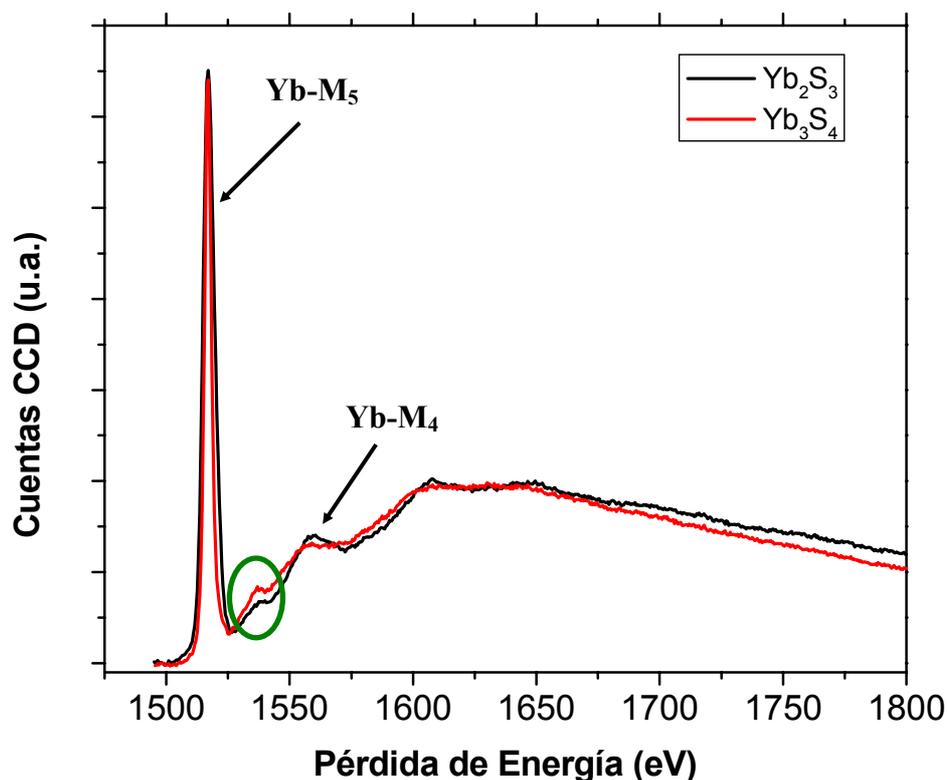
Una vez se han identificado mediante observaciones de TEM las fase presentes en cada caso, se han refinado los parámetros de red a partir de diagramas de XRPD, los cuales se incluyen en la Tabla 1 de la *Publicación 5*. Las estructuras descritas presentan los ejes  $a$  y  $b$  comunes mientras que el eje  $c$  cambia de acuerdo a la composición y orden. Estas fases de CT pueden considerarse miembros de una serie homóloga, que presenta dos simetrías distintas según la secuencia de bloques de macla. Las fases CT- $Mg_3Yb_8S_{15}$  y CT- $Mg_2Yb_6S_{11}$  son intercrecimientos regulares de las secuencias  $\dots(4,4)\dots$  y  $\dots(4,3)\dots$ , por lo que podría esperarse

la existencia de otras fases ordenadas en el sistema, pero no se han encontrado bajo las condiciones de síntesis empleadas.

### Espectroscopía EELS

En los estudios estructurales anteriormente descritos se ha asumido en todo momento que el Yb presenta estado de oxidación +3. Sin embargo, debido a que este elemento de tierra rara puede presentar también el estado +2, se ha realizado un estudio de las muestras mediante espectroscopía EELS.

En primer lugar se han comparado los espectros ELNES del borde Yb-M<sub>4,5</sub> de dos compuestos estequiométricos, Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (100% Yb<sup>3+</sup>) y el Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Yb<sup>2+</sup>(Yb<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (67% Yb<sup>3+</sup>), tal como se observa en la Figura 4.3.2.10.



**Figura 4.3.2.10.** Espectros ELNES de los compuestos Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.

La principal diferencia entre ambos espectros es la intensidad de un pico situado a ~ 1538 eV (marcado con un círculo verde en la Figura 4.3.2.10), siendo mayor en el Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Los espectros de las fases de CT descritas anteriormente coinciden con el del Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, lo cual indica

que en estos compuestos el Yb presenta estado de oxidación +3. Como ejemplo se incluye una comparación de los espectros del  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  con el de CT- $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  en la Figura 4.3.2.11.

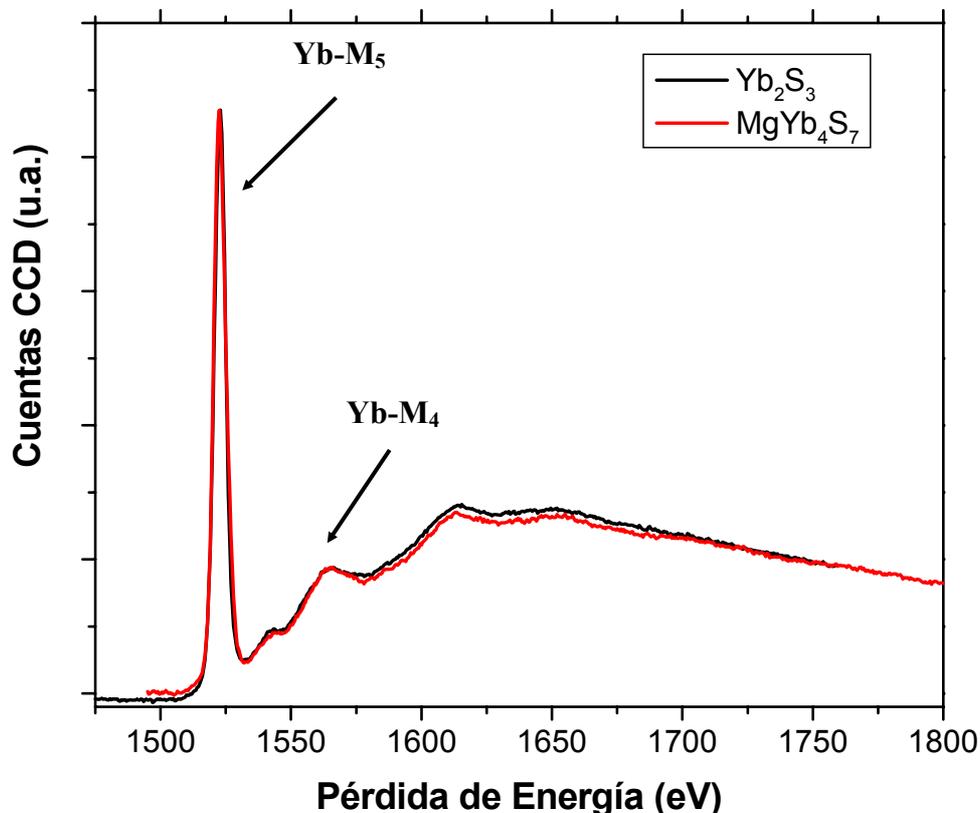


Figura 4.3.2.11. Espectros ELNES de los compuestos  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  y CT- $\text{MgYb}_4\text{S}_7$ .

Estos espectros se obtuvieron en modo difracción (ver *Apéndice*) con  $\beta \sim 11$  mrad, acumulando 3 espectros de 3 segundos cada uno.

## Conclusiones

Se han caracterizado 4 nuevas fases en el sistema Mg-Yb-S, a partir de la relación catiónica  $\text{Mg}/\text{Yb} = 0.50$  (es decir, a partir de la composición de la *espinela* normal  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ ). A partir de TEM y técnicas asociadas, se han descrito como fases con estructura derivada del tipo *NaCl* a partir de la operación cristalográfica de *maclado químico a nivel de celda unidad*. En la bibliografía se ha indicado la existencia de fases de este tipo en los sistemas Mg-R-S (R = tierra rara) [14,15], pero no se aisló ninguno cuando R = Yb. Las fases observadas presentan una gran cantidad de defectos a lo largo de  $c^*$ , debidos al intercrecimiento desordenado de las distintas estructuras, las cuales comparten los ejes  $a$  y  $b$ .

## REFERENCIAS

- [1] S. Andersson, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 9 (1974) 92-101.
- [2] B.G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C.M. Plug, M. O'Keeffe, *Prog. Solid State Chem.*, 12 (1979), 273-327.
- [3] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989).
- [4] E.F. Bertaut, P. Blum, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 121-126.
- [5] G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, *Crystallography of Modular Materials*, Oxford University Press, Oxford (2004).
- [6] J. Takagi, Y. Takeuchi, *Acta Crystallogr.*, B28 (1972) 649-651.
- [7] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989).
- [8] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 89 (1990) 237-259.
- [9] M. Tanaka, M. Terauchi, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, Jeol-Maruzen, Tokio (1985).
- [10] P. Morniroli, J.W. Steeds, *Ultramicroscopy*, 45 (1992) 219-239.
- [11] J. Arce de la Plaza, L.C. Otero-Díaz, *J. Less-Common Met.*, 110 (1985) 371-374.
- [12] A.R. Landa-Cánovas, L.C. Otero-Díaz, *Aust. J. Chem.*, 45 (1992) 1473-1487.
- [13] S.M. Chaqour, A. Tomas, P. Lemoine, *Acta Crystallogr.*, C50 (1994) 1655-1657.
- [14] M. Patrie, J. Flahaut, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 264 (1967) 395-398.
- [15] C. Adolphe, P. Laruelle, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 91 (1968), 219-232.

## Order and Disorder in Rocksalt and Spinel Structures in the MgS–Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System

Esteban Urones-Garrote,<sup>\*,†</sup> Adrián Gómez-Herrero,<sup>‡</sup> Ángel R. Landa-Cánovas,<sup>§</sup>  
Ray L. Withers,<sup>||</sup> and L. Carlos Otero-Díaz<sup>†,‡</sup>

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, Madrid, Spain, Centro de Microscopía, Universidad Complutense de Madrid, E-28040, Madrid, Spain, Inst. Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, E-28049, Madrid, Spain, and Research School of Chemistry, Australian National University, 02000, Canberra, Australia*

Received March 16, 2005. Revised Manuscript Received April 22, 2005

The MgS–Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solid solution, which can be formulated as Mg<sub>1-x</sub>Yb<sub>(2/3)x</sub>□<sub>(1/3)x</sub>S (□, cation vacancy), was studied in a wide composition range (0 ≤ x ≤ 0.75). The structure and microstructure characterizations of the samples were mainly performed via transmission electron microscopy (TEM) and associated techniques, such as X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) and electron energy-loss spectroscopy (EELS). At low Yb<sup>3+</sup> contents (x ≤ 0.30), the system presents an average NaCl-type structure. The selected area electron diffraction (SAED) patterns corresponding to these crystals show diffuse scattered intensity, which is related to short-range order in the cation sublattice. EELS studies indicate the existence of Mg<sup>2+</sup> in tetrahedral coordination, in addition to the octahedral coordination of the basic NaCl-type structure. Extended defects were observed perpendicular to <111> in the NaCl matrix for the x = 0.30 sample. When x ≥ 0.35, a phase with spinel-type structure is observed and characterized. Besides, different defects with different structure were also observed perpendicular to <111> in the spinel matrix for 0.35 ≤ x ≤ 0.45 samples.

### Introduction

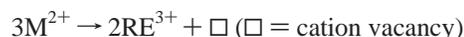
In solid state chemistry, smooth variations of stoichiometry can take place according to different mechanisms, involving extended defects, long-range or short-range ordering, and/or structural modulations.<sup>1</sup> In this work we present an interesting case of nonstoichiometry accommodation and structural flexibility.<sup>2</sup>

The formation of MS–RE<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M, divalent metal; RE, rare earth element) solid solutions is well documented.<sup>3,4</sup> In the case that M = Mg, Mn, and Ca, extensive NaCl-type solid solutions are generated for several rare earth elements.<sup>5</sup> When M = Ca, these solutions exist for heavy lanthanides (from Dy to Lu). X-ray studies on the CaS–Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system<sup>6,7</sup> showed the existence of a wide nonstoichiometric solid solution region with NaCl-type structure, and the variation of parameters with Y concentration was not linear. Transmission electron microscopy (TEM) studies on this system<sup>8</sup> allowed observation of diffuse scattered intensity in the selected area

electron diffraction (SAED) patterns, as well as additional reflections at high Y contents, which indicated the presence of a rhombohedral NaCl-derived superstructure. In the CaS–Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system, a cubic superstructure has been reported,<sup>9</sup> with  $a_s = 2a_{\text{NaCl}}$ , when increasing the Yb concentration. The ordering of the Ca and Yb cations in the {111} planes accounts for this 2-fold superstructure. Besides, this system has been further studied due to its possible application as an ecological inorganic pigment for plastics.<sup>10</sup>

When M = Mg, the NaCl-type solid solutions are extensive, especially for heavy lanthanides and for Y.<sup>5</sup> Besides, spinel-type compounds MgRE<sub>2</sub>S<sub>4</sub> were reported for RE = Tm, Yb, Lu and Sc,<sup>11</sup> and they have been characterized only by means of X-ray powder diffraction (XRPD) data. A high-pressure (55 kbar) transition to Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure was reported by Hirota et al.<sup>12</sup> in these compounds.

The introduction of trivalent metal cations in a MS matrix generates cation vacancies according to the following charge balance:



Thus, cation-deficient solid solutions with NaCl-type struc-

\* Corresponding author. Tel: +34 913944995. Fax: +34 913944352. E-mail: esteban@brunilda.sme.ucm.es.

<sup>†</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid.

<sup>‡</sup> Centro de Microscopía, Universidad Complutense de Madrid.

<sup>§</sup> Inst. Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC.

<sup>||</sup> Australian National University.

- (1) Hyde, B. G.; Andersson, S. *Inorganic Crystal Structures*; Wiley: New York, 1989.
- (2) Withers, R. L. *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 1.
- (3) Flahaut, J. Sulfides, Selenides and Tellurides. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneider, K. L., Eyring, L., Eds.; North-Holland: Amsterdam, 1979; vol. 4.
- (4) Burdett, J. K., Mitchell, J. F. *Prog. Solid State Chem.* **1995**, *23*, 131.
- (5) Patrie, M.; Flahaut, J.; Domange, L. *Rev. Hautes Temp. Réfract.* **1965**, *2*, 18.
- (6) Flahaut, J.; Domange, L.; Patrie, M. *C. R. Acad. Sci.* **1960**, *251*, 2535.
- (7) Patrie, M.; Flahaut, J. *C. R. Acad. Sci.* **1967**, *264*, 395.

- (8) Withers, R. L.; Otero-Díaz, L. C.; Thompson, J. G. *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 282.
- (9) el Fadli, Z.; Lemoine, P.; Tomas, A.; Bozon-Verduraz, F.; Guittard, M. *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 671.
- (10) Hernández-Alonso, M. D.; Gómez-Herrero, A.; Landa-Cánovas, A. R.; Durán, A.; Fernández-Martínez, F.; Otero-Díaz, L. C. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323–324*, 297.
- (11) Patrie, M.; Flahaut, J.; Domange, L. *C. R. Acad. Sci.* **1964**, *258*, 2585.
- (12) Hirota, K.; Kinomura, N.; Kume, S.; Koizumi, M. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 227.

Table 1. Lattice Parameters Refined from X-ray Powder Diffraction Data<sup>a</sup>

nominal composition	$a_{\text{NaCl}}/\text{nm}$	$V_{\text{NaCl}}/\text{nm}^3$	$a_{\text{spinel}}/\text{nm}$	$V_{\text{spinel}}/\text{nm}^3$	%NaCl	XEDS analysis
MgS ( $x = 0$ )	0.5188(4)	0.1396(3)			100	
Mg <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.03</sub> □ <sub>0.02</sub> S ( $x = 0.05$ )	0.5195(6)	0.1402(5)			100	Mg <sub>0.966(8)</sub> Yb <sub>0.022(6)</sub> S
Mg <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.07</sub> □ <sub>0.03</sub> S ( $x = 0.10$ )	0.5215(8)	0.1418(6)			100	Mg <sub>0.901(7)</sub> Yb <sub>0.066(5)</sub> S
Mg <sub>0.80</sub> Yb <sub>0.13</sub> □ <sub>0.07</sub> S ( $x = 0.20$ )	0.5256(6)	0.1452(5)			100	Mg <sub>0.80(2)</sub> Yb <sub>0.13(1)</sub> S
Mg <sub>0.70</sub> Yb <sub>0.20</sub> □ <sub>0.10</sub> S ( $x = 0.30$ )	0.5282(4)	0.1474(3)			100	Mg <sub>0.70(2)</sub> Yb <sub>0.20(1)</sub> S
Mg <sub>0.65</sub> Yb <sub>0.23</sub> □ <sub>0.12</sub> S ( $x = 0.35$ )	0.5309(4)*	0.1496(3)	1.095(2) <sup>#</sup>	1.312(8)	~91	Mg <sub>0.66(2)</sub> Yb <sub>0.23(1)</sub> S* Mg <sub>0.44(4)</sub> Yb <sub>0.38(2)</sub> S <sup>#</sup>
Mg <sub>0.60</sub> Yb <sub>0.27</sub> □ <sub>0.13</sub> S ( $x = 0.40$ )	0.5310(9)*	0.1497(8)	1.0963(2) <sup>#</sup>	1.317(6)	~83	Mg <sub>0.63(4)</sub> Yb <sub>0.24(3)</sub> S* Mg <sub>0.35(7)</sub> Yb <sub>0.43(4)</sub> S <sup>#</sup>
Mg <sub>0.55</sub> Yb <sub>0.30</sub> □ <sub>0.15</sub> S ( $x = 0.45$ )	0.5316(2)*	0.1502(2)	1.0956(6) <sup>#</sup>	1.315(2)	~51	Mg <sub>0.68(2)</sub> Yb <sub>0.22(2)</sub> S* Mg <sub>0.40(4)</sub> Yb <sub>0.40(3)</sub> S <sup>#</sup>
Mg <sub>0.40</sub> Yb <sub>0.40</sub> □ <sub>0.20</sub> S ( $x = 0.60$ )	0.529(2)*	0.148(2)	1.0968(1) <sup>#</sup>	1.3194(4)	~16	Mg <sub>0.66(2)</sub> Yb <sub>0.23(1)</sub> S* Mg <sub>0.263(3)</sub> Yb <sub>0.43(4)</sub> S <sup>#</sup>
Mg <sub>0.25</sub> Yb <sub>0.50</sub> □ <sub>0.25</sub> S ( $x = 0.75$ ) MgYb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>			1.0963(2)	1.3176(7)	0	Mg <sub>0.27(1)</sub> Yb <sub>0.49(1)</sub> S

<sup>a</sup> Average chemical compositions of the phases were obtained from 10 XEDS analyses from different crystals in each case (\* and # superscripts refer to NaCl- and spinel-type crystals, respectively). The nominal compositions agree well with the total measured compositions, taking into consideration the proportion of each case (obtained from the XRPD patterns).

ture are produced. When no extra long-range order appears, short-range order (SRO) may take account of the non-stoichiometry accommodation. SRO usually presents weak diffuse scattering contours that are difficult to observe from XRPD data but can be easily observed by means of electron diffraction.<sup>13</sup>

In this work, we present results concerning the MgS–Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. It can be formulated as Mg<sub>1-x</sub>Yb<sub>(2/3)x</sub>□<sub>(1/3)x</sub>S, and a wide composition range has been studied,  $0 \leq x \leq 0.75$ , i.e., from MgS (NaCl-type) to the normal spinel MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. The crystal structure and microstructure were characterized by means of XRPD data, TEM, and associated techniques. These materials have practical interest as possible ecological inorganic pigments for plastics and paints due to their low toxicity compared with the traditional transition and heavy metal pigments.<sup>14</sup> They have high-quality yellow color, characterized with the corresponding L\*-a\*-b\* color coordinates.<sup>15</sup> In the present work we present a detailed structural study of the transition from rocksalt to spinel in a wide composition range.

## Experimental Procedure

**Preparation of the Samples.** Ten samples belonging to the Mg<sub>1-x</sub>Yb<sub>(2/3)x</sub>□<sub>(1/3)x</sub>S ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) (□, cation vacancy) solid solution were prepared from the corresponding nitrates—Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O—with the nominal compositions included in Table 1. These precursors were placed in graphite boats inside a tubular furnace and treated under a flow of H<sub>2</sub>S (10%)/Ar (50 cm<sup>3</sup>/min) and Ar (20 cm<sup>3</sup>/min) (bubbling in CS<sub>2</sub>) at 1273 K for 10 h. The gas flow was maintained while raising the temperature. Each sample was cooled to room temperature by switching off the furnace, in a flow of Ar to avoid oxidation. The gases at the exit of the furnace were neutralized in a concentrated NaOH solution.

**Characterization of the Samples.** The as-prepared sulfides were studied with X-ray powder diffraction (XRPD) data, using a Philips X'pert Diffractometer (Cu Kα<sub>1</sub> radiation), and Si (5N) was employed as an internal standard. Specimens for TEM observations were obtained from suspensions ultrasonically dispersed in butanol.

A drop of each corresponding suspension was placed on a copper grid covered with a holey carbon film. A JEM 2000FX electron microscope, equipped with a LINK ISIS 300 X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) microanalysis system, was employed to explore the reciprocal space of the samples (double-tilt specimen holder, ±45°). A Philips CM200 field emission gun (FEG) electron microscope, equipped with an EDAX DX4 XEDS microanalysis system and a Gatan Image Filter GIF 200 was employed for electron energy-loss spectroscopy (EELS) studies (energy resolution ~0.95 eV). The EEL spectra were taken in diffraction mode, with 5 cumulative acquisitions of 2 s, an energy dispersion of 0.5 eV/pixel, a spectrometer entrance aperture of 2 mm, and a camera length of 70 mm ( $\beta \approx 11$  mrad). Energy-filtered TEM (EFTEM) Yb elemental maps were obtained by using the “three-window method”:<sup>16</sup> the EEL spectrum background was calculated with 2 preedge images and then subtracted from the corresponding postedge image. A 20-eV energy window selected the corresponding spectrum energies for each image. The EFTEM jump-ratio<sup>16</sup> images were obtained by dividing the corresponding postedge image by a preedge one, using a 20-eV energy window in both cases. High-resolution images were taken with a JEM 3000F (point resolution, 0.17 nm) electron microscope.

## Results and Discussion

**X-ray Powder Diffraction Data.** The nature of the phases present in each sample was identified via XRPD data, along with TEM observations. The unit cell parameters were refined and they are included in Table 1. Up to the nominal composition  $x = 0.30$ , the samples are monophasic with rocksalt-type structure. From  $x > 0.45$  the major phase is of the spinel-type. The percentage of both phases is given in a semiquantitative way from the ratio between the most intense XRPD maxima, 200 for NaCl and 111 for spinel structure. The NaCl-type structure lattice parameter increases with the Yb concentration, since Yb<sup>3+</sup>(VI) ionic radius (0.1008 nm) is larger than that of Mg<sup>2+</sup>(VI) (0.0710 nm).<sup>17</sup> The parameter's variation approximately follows Vegard's rule (linear variation) until the formation of a spinel-type phase, as it can be observed in Figure 1. The presence of this phase from  $x \geq 0.35$  suggests that the NaCl-type solid solution limit is reached at that composition in the experimental conditions

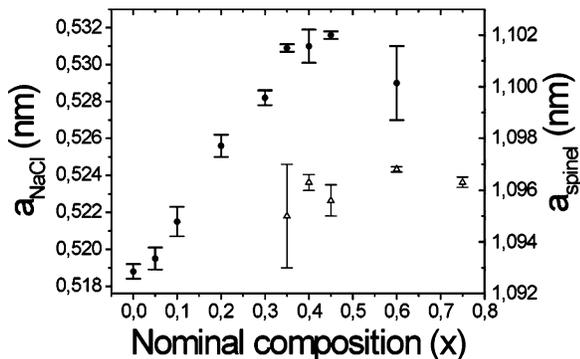
(13) Billingham, J.; Bell, P. S.; Lewis, M. H. *Acta Crystallogr.* **1972**, A28, 602.

(14) Berte, J. N. In *High Performance Pigments*; Smith, H. M., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002; p 27.

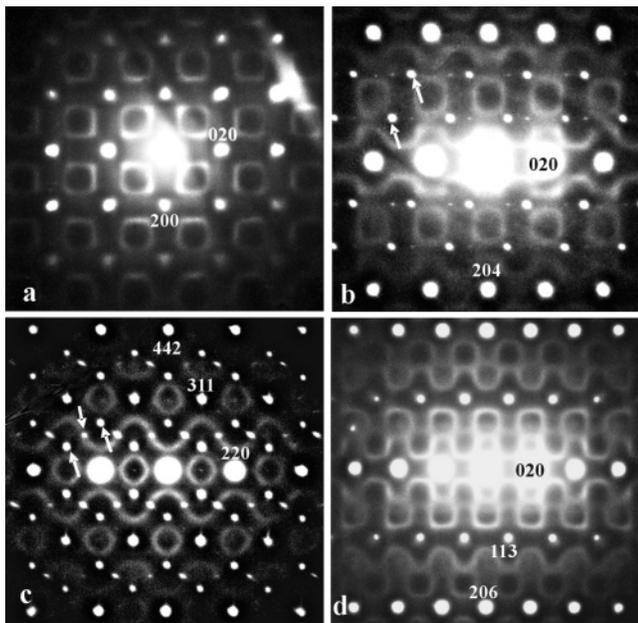
(15) Urones-Garrote, E.; Gómez-Herrero, A.; Landa-Cánovas, A. R.; Fernández-Martínez, F.; Otero-Díaz, L. C. *J. Alloys Compd.* **2004**, 374, 197.

(16) Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*; Plenum Press: New York, 1996.

(17) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.



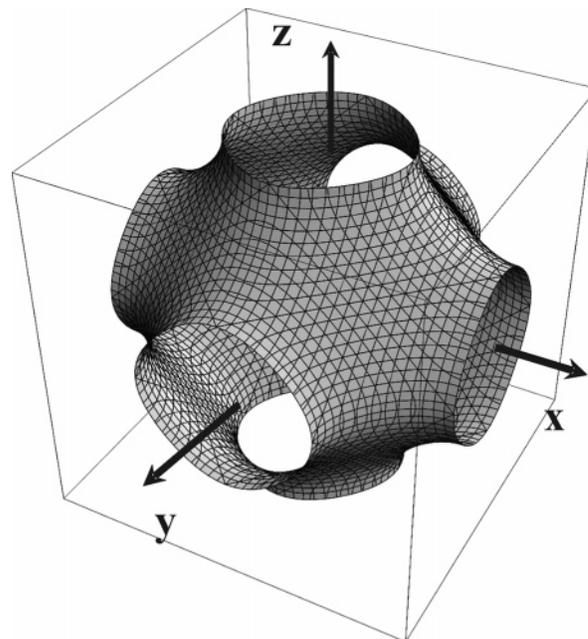
**Figure 1.** Variation of the lattice parameter in the solid solution  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{2/3x}\square_{1/3x}\text{S}$  with nominal composition (the NaCl-type structure parameter is depicted in gray circles; the spinel-type structure parameter is depicted in white triangles). Note that the dilation in  $a_{\text{NaCl}}$  is practically linear until the coexistence of the spinel phase.



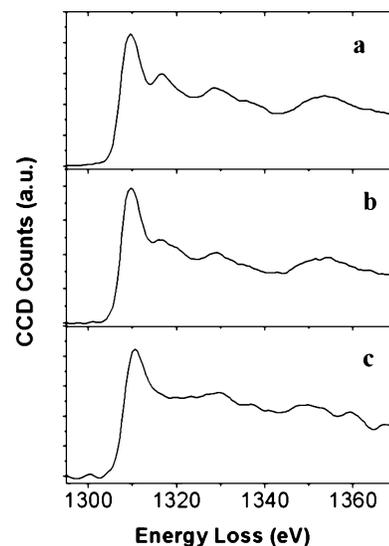
**Figure 2.** SAED patterns along several zone axes, corresponding to crystals with nominal composition  $x = 0.30$ . Note the diffuse scattered intensity contours between basic Bragg maxima. The patterns are indexed according to the NaCl-type structure. Some extra spots, due to the intersection of the mono-dimensional streaking along  $\langle 111 \rangle^*$  with the Ewald sphere (see Figure 5), are arrowed in the patterns. The SAED patterns orientations are (a) [001], (b) [201], (c) [114], and (d) [301].

reported above. Therefore,  $a_{\text{NaCl}}$  remains almost constant in the range  $0.35 \leq x \leq 0.60$ , indicating that the composition of the NaCl-type crystals is similar, i.e., the NaCl-type matrix cannot accommodate higher concentrations of  $\text{Yb}^{3+}$  and/or vacancies. This behavior is characteristic of a two-phase region. The spinel-type structure crystal parameter does not dilate with the slight increase of  $\text{Yb}^{3+}$  content (see Table 1 for details), which is compensated according to the following cation (charge) and vacancy balance:  $2\text{Yb}^{3+} + \square \rightarrow 3\text{Mg}^{2+}$ . Therefore, the excess  $\text{Mg}^{2+}$  in the spinel-type structure is eliminated as the  $\text{Yb}^{3+}$  content increases, maintaining the crystal parameter almost constant.

**TEM Observations. NaCl-Type Structure:**  $0 \leq x \leq 0.30$ . The use of TEM to characterize these samples allows a detailed study of their microstructural characteristics. Therefore, the SAED patterns obtained from NaCl-type structure crystals show diffuse scattering in several orientations in



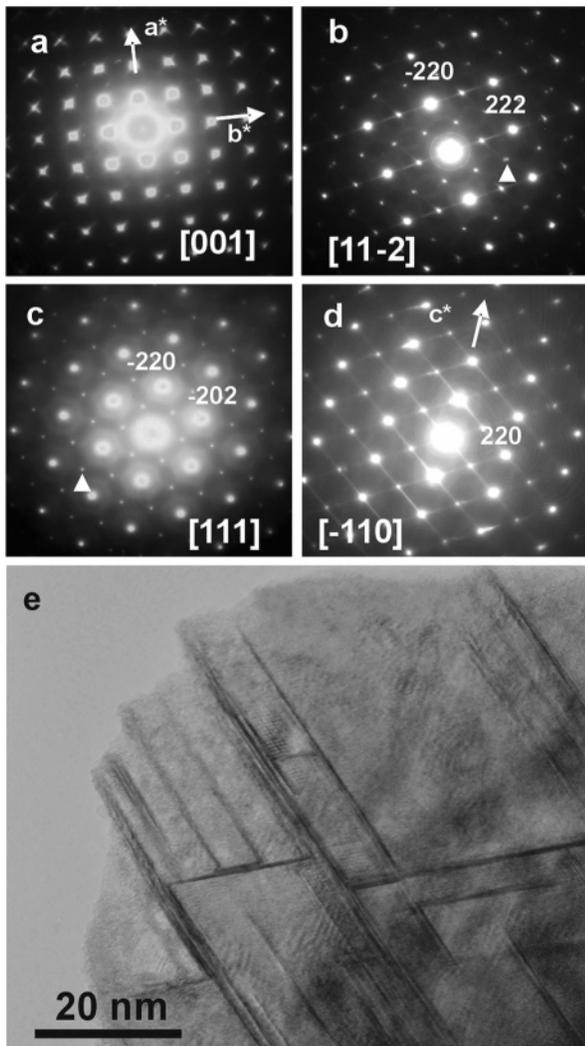
**Figure 3.** Calculated shape of the diffuse scattered intensity observed in the SAED patterns. It follows the equation  $\cos x + \cos y + \cos z = 0$ .



**Figure 4.** EEL spectra, showing the Mg–K edge, taken from (a) MgS ( $\text{Mg}^{2+}$  in octahedra); (b) crystal belonging to the sample with nominal composition  $\text{Mg}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\square_{0.10}\text{S}$  ( $x = 0.30$ ), presenting basic NaCl-type structure with diffuse scattering; and (c)  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  ( $\text{Mg}^{2+}$  in tetrahedra).

addition to the basic reflections (Figure 2). This diffuse scattered intensity can be attributed to SRO in the cation sub-lattice, indicating that the vacancies generated when introducing  $\text{Yb}^{3+}$  in the MgS matrix do not arrange at random. In the patterns shown in Figure 2b and c extra spots are observed tripling the basic NaCl-type reciprocal lattice along  $\langle 122 \rangle^*$ . These maxima are produced by the intersection of the Ewald sphere with diffuse scattered intensity streaks intersecting the zone axes (see below, Figure 5, for an explanation of the streaks). The shape of the diffuse scattering is the same for every sample but it is significantly more intense for  $x > 0.20$  nominal composition. It is similar to the one reported by Sauvage and Parthé<sup>18</sup> for metal carbides

(18) Sauvage, M.; Parthé, E. *Acta Crystallogr.* **1972**, A28, 607.



**Figure 5.** SAED patterns from the sample with  $x = 0.30$  that presented extended defects along  $\langle 111 \rangle^*$ . Note the streaking along those directions in (b) and (d). Extra spots (arrowed in the patterns) are observed in (b) and (c) due to the defects intersecting the Ewald sphere along those zone axes. Note that diffuse scattering is observed as well in the patterns. Notice how the Ewald sphere cutting from 000 to 442 reflections would intersect the streaking at  $1/3$  and  $2/3$ , giving rise to extra spots responsible for the pseudo-tripling of the reciprocal lattice observed in Figure 2 and in Figure 5b and c. The TEM image in (e) shows the extended defects perpendicular to  $\langle 111 \rangle_{\text{NaCl}}$ .

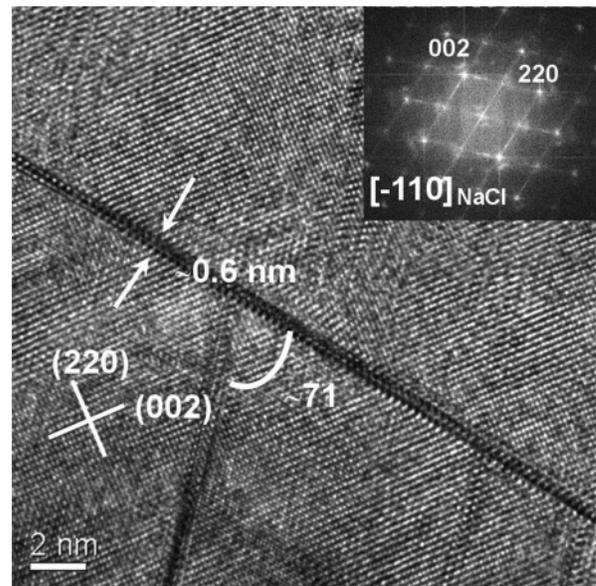
presenting a NaCl defect structure,  $\text{MC}_{1-x}$ . In that case, the diffuse scattering was attributed to the SRO of carbide anions and vacancies occupying the corners of the metal-centered octahedra.

From the observation of SAED patterns at different orientations we have deduced that the shape of the diffuse scattered intensity in reciprocal space is close to the surface depicted in Figure 3, which can be represented by the following equation:<sup>19</sup>

$$\cos x + \cos y + \cos z = 0$$

This equation corresponds to a P-type minimal surface and is similar to the theoretical Fermi surface of a primitive cubic metal having one electron per atom.<sup>18</sup> Such diffuse scattering contours have been reported for other systems, such as  $\text{ZrN}_x$ <sup>20</sup> and metal oxides.<sup>21</sup>

(19) Sauvage, M.; Parthé, E. *Acta Crystallogr.* **1974**, A30, 239.



**Figure 6.** HRTEM image, taken along the  $[\bar{1}10]_{\text{NaCl}}$ , of a crystal belonging to the sample with  $x = 0.30$ , presenting basic NaCl-type structure with defects along  $\langle 111 \rangle$ . The fast Fourier transform (FFT) of the image is included as an inset (it was taken from a wider area of the image). Note the streaking along  $\langle 111 \rangle$ .

Information about local coordination of the atoms can be obtained from energy-loss near edge structure (ELNES) data.<sup>16,22</sup> EEL spectra of MgS (NaCl-type), where  $\text{Mg}^{2+}$  cations lie in octahedral coordination, and of  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  (spinel-type), where  $\text{Mg}^{2+}$  cations lie in tetrahedral coordination, were acquired as Mg coordination standards, see Figure 4a and 4c. Notice that Mg–K edge presents a very intense peak at  $\sim 1310$  eV for both coordinations. However, octahedral  $\text{Mg}^{2+}$  gives rise to a second intense peak at  $\sim 1318$  eV which is clearly absent for tetrahedrally coordinated  $\text{Mg}^{2+}$ . Finally, EEL spectra were also taken from a NaCl-type crystal with nominal composition  $x = 0.30$ , see Figure 4b, that presented strong diffuse scattered intensity. Notice that the  $\sim 1318$  eV ELNES peak intensity is now intermediate between octahedral and tetrahedral  $\text{Mg}^{2+}$ , indicating partial occupation of both positions in the crystals with diffuse scattered intensity.

We attribute the origin of the diffuse scattering in these crystals to the generation of clusters as  $\text{Yb}^{3+}$  concentration increases. According to Kesler and Filimonov,<sup>23</sup> the existence of disordered cation-deficient solid solutions with NaCl-type structure is not possible for a vacancy concentration higher than  $\sim 8.3\%$ , i.e., for a nominal composition  $x \geq 0.25$  in the  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  system. Clusters should appear from that composition, giving rise to diffuse scattering contours in the SAED patterns. Bakker and Plug<sup>24</sup> proposed a SRO model based on hexagonal clusters made of octahedrally coordinated cations, with a vacancy at the center of the hexagons. However, for  $x \geq 0.25$ , these two-dimensional clusters cannot

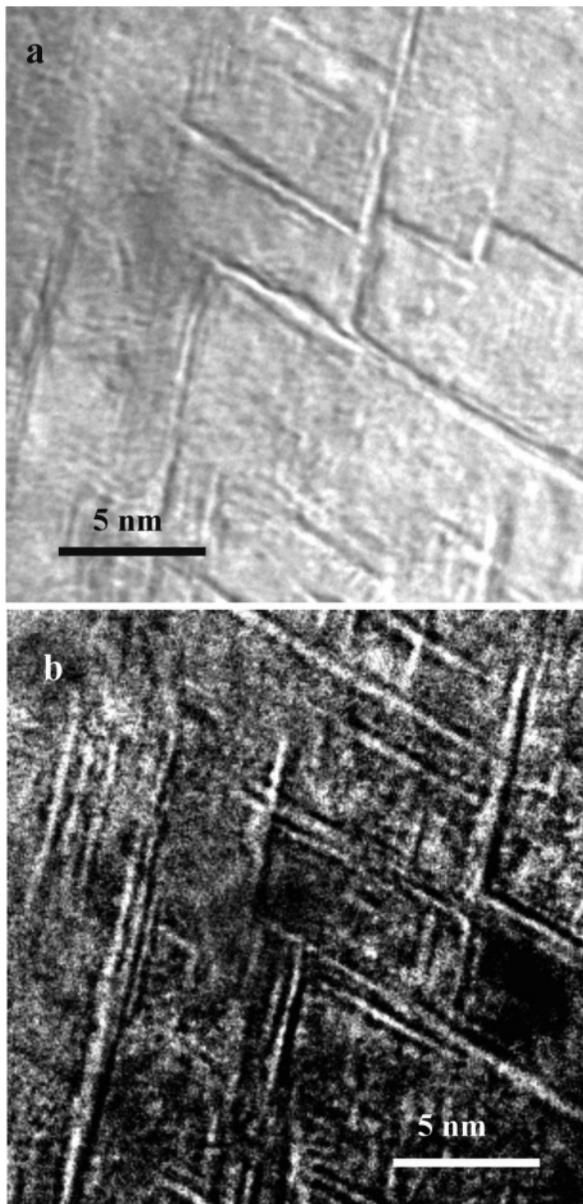
(20) Li, P.; Howe, J. M. *Acta Mater.* **2003**, 51, 1261.

(21) Castellanos Román, M. A.; de León Guevara, A. M.; Guzmán-Mendoza, J.; Baños, L.; Heiras-Aguirre, J. L.; Huanosta-Tera, A. *Acta Mater.* **2003**, 51, 2125.

(22) Spence, J. C. H. *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*; Oxford University Press: Oxford, 1988.

(23) Kesler, Y. A.; Filimonov, D. S. *Inorg. Mater.* **1994**, 30 (11), 1255.

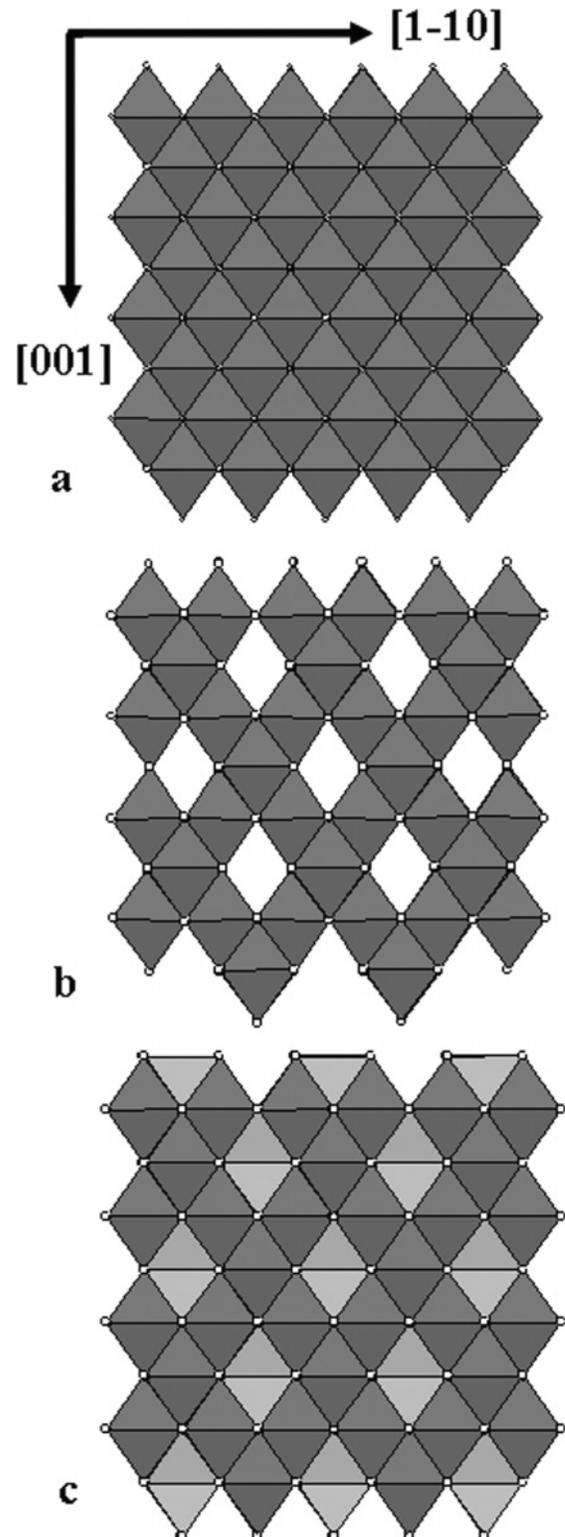
(24) Bakker, M.; Plug, C. M. *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 49.



**Figure 7.** (a) Mg-L<sub>2,3</sub> jump-ratio EFTEM image of a crystal with NaCl-type structure matrix, presenting defects. Brightest areas correspond with the highest concentration of Mg<sup>2+</sup>. (b) Yb-N<sub>4,5</sub> EFTEM elemental map of the same crystal.

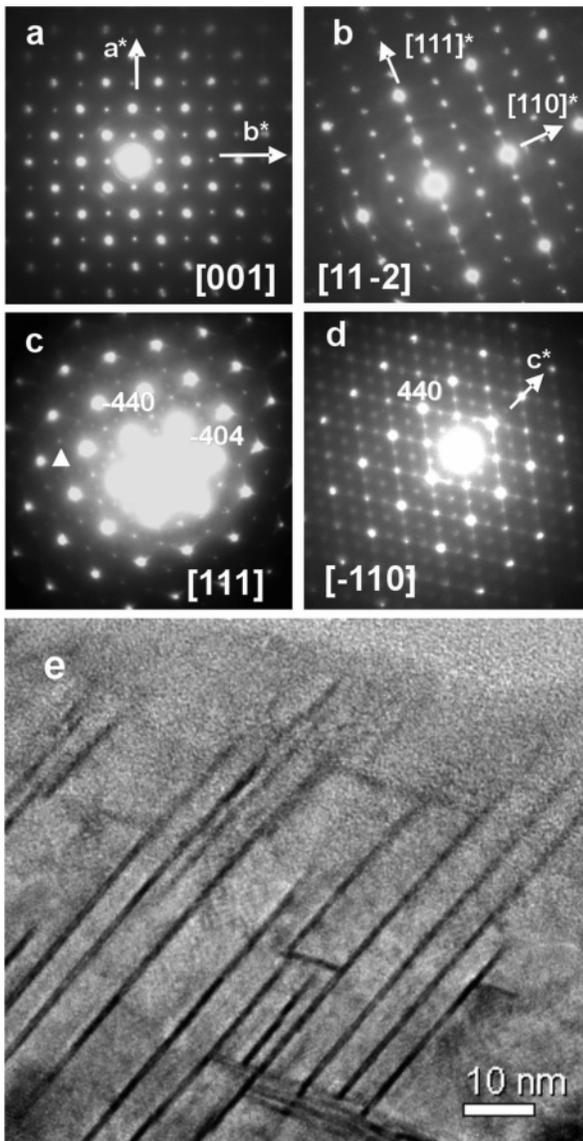
exist as isolated structural units and they must aggregate by sharing the hexagon edges to produce three-dimensional clusters as truncated tetrahedra.<sup>24</sup> Mg<sup>2+</sup> is displaced to the vacant tetrahedral site at the center of the cluster. This SRO mechanism is supported by the ELNES observations of Figure 4.

One-dimensional streaking was observed in the SAED patterns of  $x = 0.30$  crystals along  $\langle 111 \rangle^*$ , as it is shown in Figure 5, which indicates the presence of planes of defects perpendicular to those directions. They are clearly visible in the corresponding low-magnification image of Figure 5e and in the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of Figure 6, taken from another crystal. The smallest width of these defects was  $\sim 0.6$  nm, which corresponds to  $\sim 2d(111)[\text{NaCl}]$  or  $\sim d(111)[\text{spinel}]$ . The angle between the defects is  $\sim 71^\circ$ , which is the angle between  $\{111\}_{\text{NaCl}}$ . EFTEM images were acquired to observe



**Figure 8.** Idealized structural models of (a) rocksalt, (b) atacamite, and (c) spinel, projected along the  $[1\bar{1}0]$  orientation. The corners of the polyhedra are occupied by the anions, whereas the cations occupy their centers (octahedra are depicted in dark gray and tetrahedra are depicted in light gray). The atacamite-type framework is common to both NaCl-type and spinel-type models.

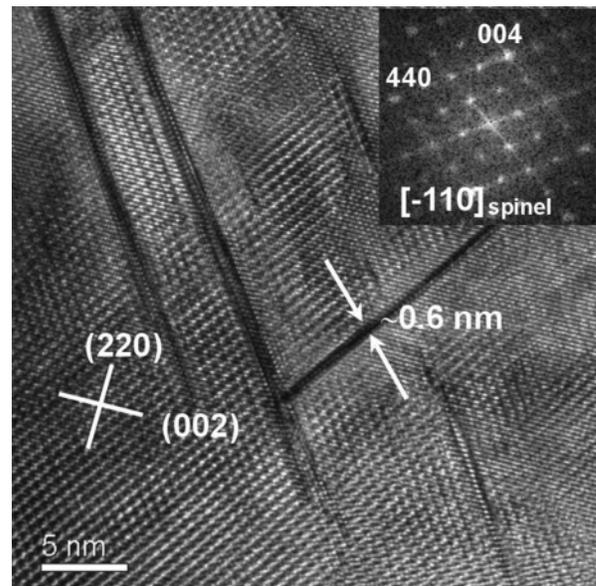
the Mg and Yb distribution in the crystals (see Figure 7). The elemental map (Figure 7b) shows slightly brightest contrast in the defects consistent with a higher Yb<sup>3+</sup> concentration. The corresponding Mg-L<sub>2,3</sub> jump-ratio image (see Figure 7a), displays brightest contrast in the NaCl-type



**Figure 9.** SAED patterns of spinel-type phase ( $x \geq 0.35$ ), presenting streaking along  $\langle 111 \rangle$ , see (b) and (d), due to extended defects along those directions, as it can be seen in the TEM image of (e). Extra spots (marked by arrows in the pattern) are observed in (c) due to the defects intersecting the Ewald sphere along that zone axis.

matrix indicating the Mg<sup>2+</sup> concentration is higher outside the defects. As noted earlier, the Mg–K ELNES spectrum from a crystal with NaCl-type structure ( $x = 0.30$ ) that contained extended defects indicates that Mg<sup>2+</sup> is located in both octahedral and tetrahedral coordinations, suggesting the presence of Mg<sup>2+</sup> in tetrahedral coordination inside the defects. Therefore, considering that the thinnest observed defects have the spacing of a single layer of  $\{111\}$  spinel lattice planes and that inside them we find Mg<sup>2+</sup> in tetrahedral coordination, we deduced that these defects are spinel planes lamellae intergrowing inside the cation-deficient NaCl-type matrix.

In the composition range  $0.25 \leq x \leq 0.42$ , the concentration of the three-dimensional clusters described above increases, in agreement with Kesler and Filimonov.<sup>23</sup> When the  $x \approx 0.42$  composition is reached ( $\% \square \approx 14\%$ ), the clusters condense to form a spinel-type structure, intermediate between NaCl and normal spinel.



**Figure 10.** HRTEM image of a crystal with extended defects along  $\langle 111 \rangle_{\text{spinel}}$ , belonging to the sample with  $x = 0.45$ . Compare it with the simpler contrast of the NaCl matrix in Figure 6.

**Spinel-Type Structure:**  $x \geq 0.35$ . From nominal composition  $x = 0.35$  the presence of both spinel-type structure and NaCl-type crystals is observed. The SAED patterns obtained from rocksalt-type phase crystals show diffuse scattered intensity as in the  $x \leq 0.30$  crystals. The average composition measured from #-designated crystals with rocksalt-type structure (see Table 1) by XEDS is  $\sim \text{Mg}_{0.66}\text{Yb}_{0.23}\square_{0.11}\text{S}$  ( $x \sim 0.34$ ), which seems to be the NaCl-type solid solution limit for the experimental conditions employed. As mentioned before, when the vacancies concentrations are higher than  $\sim 14\%$ , the three-dimensional clusters form as the Yb<sup>3+</sup> content increases to condense as a spinel-type structure that is intermediate between the normal spinel (MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in the current system) and NaCl-type, i.e., with part of the Mg<sup>2+</sup> cations occupying octahedral sites. These spinel phases present cationic excess, and have been characterized by means of X-ray data in other systems.<sup>25–29</sup>

The spinel and NaCl structures share the same basic framework, which is the atacamite structure.<sup>30</sup> Atacamite can be described as spinel structure with all the tetrahedral sites (8a sites) vacant, or as NaCl-type structure with half of the octahedral sites empty. The idealized structure of atacamite is included in Figure 8, as well as the NaCl-type and the spinel-type.

XEDS analyses of these crystals indicate that the semi-quantitative measured composition lies between  $x \approx 0.55$  and  $x = 0.75$  ( $\text{Mg}_{1.8}\text{Yb}_{1.48}\square_{0.73}\text{S}_4 - \text{MgYb}_2\text{S}_4$ ), see Table 1, corresponding to spinel structure with cationic excess. Mg<sup>2+</sup> is located in the spinel (space group  $Fd\bar{3}m$ ) tetrahedral sites (8a) and partially in the octahedral sites. As Yb<sup>3+</sup> concentra-

(25) Lotgering, F. K.; van der Steen, G. H. A. M. *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 174.

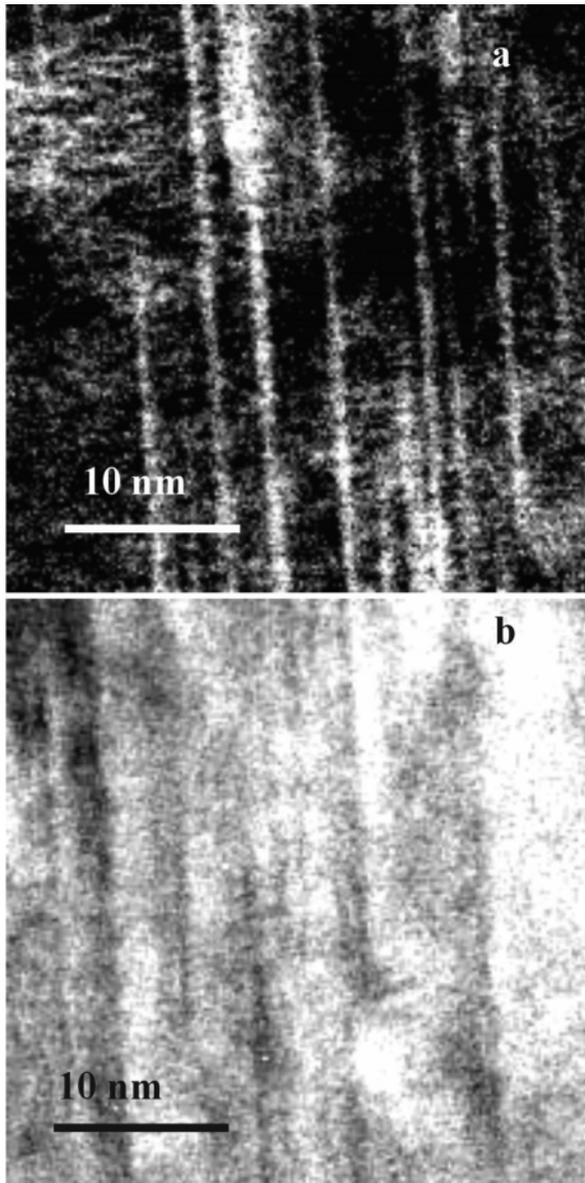
(26) Tomas, A. Guittard, M. *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 1043.

(27) Tomas, A. Guittard, M. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 249.

(28) Tomas, A. Guittard, M.; Barthélémy, E. *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1213.

(29) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 785.

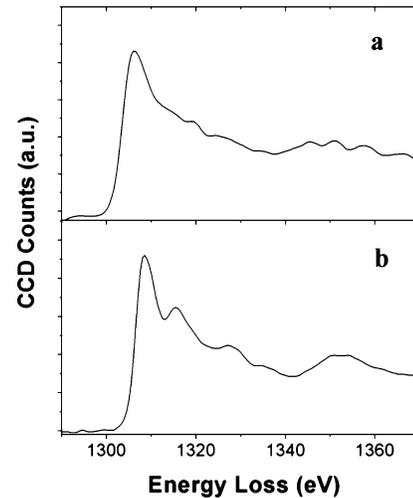
(30) Parise, J. B.; Hyde, B. G. *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1277.



**Figure 11.** (a) Mg-L<sub>2,3</sub> jump-ratio EFTEM image of a spinel-type crystal with defects, belonging to the  $x = 0.45$  sample. Brightest areas correspond to the highest concentration of Mg<sup>2+</sup>. (b) Yb-N<sub>4,5</sub> EFTEM elemental map of the same crystal, in which the brightest areas correspond to higher concentration of Yb<sup>3+</sup>. The acquisition conditions are the same as the ones used in the images of Figure 7.

tion increases Mg<sup>2+</sup> cations are displaced from octahedral to tetrahedral sites. Therefore, the spinel octahedral sites, 16d and 16c, are randomly occupied by Yb<sup>3+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. The atacamite basic framework remains intact,<sup>23</sup> i.e., the 16d sites are completely full. The cation vacancies are located in the 16c octahedral sites of the  $Fd\bar{3}m$  space group, which are completely empty in the normal spinel structure. The sole occupancy of the 16c and 16d octahedral sites would produce a structure analogous to the NaCl-type one, being equivalent positions in this structure (space group  $Fm\bar{3}m$ ).

The spinel-type crystals with nominal composition  $x \geq 0.35$  present extended defects perpendicular to  $\langle 111 \rangle$ , not predicted by Kesler and Filimonov,<sup>23</sup> and observed in the SAED patterns (as one-dimensional streaking along  $\langle 111 \rangle^*$ ) and in the TEM image in Figure 9. A HRTEM image corresponding to one of those crystals is shown in Figure



**Figure 12.** Mg-KEEL spectra of the spinel-type phase ( $x = 0.45$  sample), corresponding to (a) crystal without defects, and (b) crystal with defects.

10. The narrowest defects have a width of  $\sim 0.6$  nm, which corresponds to  $\sim d(111)[\text{spinel}]$  or  $\sim 2d(111)[\text{NaCl}]$ .

EFTEM studies indicate that Mg concentration is higher inside the defects than in the spinel-type matrix, as it is shown in the Mg-L<sub>2,3</sub> jump-ratio image and in the Yb-N<sub>4,5</sub> elemental map shown in Figure 11. Notice that it is the opposite case to the defects observed in the NaCl-type structure crystals shown in Figure 7. Mg-K ELNES spectrum in areas without defects is typical of tetrahedrally coordinated Mg<sup>2+</sup> (see Figure 12a), with some slight differences with the MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ELNES Mg-K spectrum, due to the presence of part of the Mg<sup>2+</sup> cations in octahedral coordination. The spectrum corresponding to a spinel-phase crystal with defects (Figure 12b) indicates a lower presence of Mg<sup>2+</sup> in tetrahedra compared with the spectrum included in Figure 4c. Therefore, in this case the extended defects could be identified as lamellae with NaCl-type structure in the spinel matrix.

The samples with  $x \geq 0.60$  present the spinel-type structure, without the extended defects described before and with a composition  $\sim \text{MgYb}_2\text{S}_4$ . The sample with  $x = 0.75$ , i.e., MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, is monophasic, whereas the sample with  $x = 0.60$  presents a low proportion of NaCl phase as well.

## Conclusions

The Mg-Yb-S ternary system has been studied in a wide composition range ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$ ;  $0 \leq x \leq 0.75$ ). By means of TEM and associated techniques, as well as XRPD, detailed information of the structure and microstructure of the system has been obtained. The system shows a continuous transition from NaCl-type solid solution ( $x \geq 0$ ) to MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $x = 0.75$ ), displaying a high structural flexibility, which accommodates the introduction of cation vacancies and change of composition by the increasing presence of SRO. It is characterized by strong diffuse scattered intensity in addition to the average Bragg diffraction spots from the basic substructure or subcell. This occurs continuously until the segregation of structural extended defects at the composition  $x = 0.30$ . At this point, the structural flexibility limit of the system is reached and the mentioned defects are incorporated as repository of cations and/or vacancies.

For  $0.35 \leq x \leq 0.45$ , increasing Yb<sup>3+</sup> concentration initiates condensation and ordering of three-dimensional clusters into a phase with spinel-type structure, where excess cations enter octahedral sites. Finally, for  $x \geq 0.60$ , the stoichiometric phase MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with spinel-type structure is observed.

**Acknowledgment.** We acknowledge financial support from the MCyT to the project (with reference MAT2003-08465-C02-01).

CM050593I

# ELECTRON MICROSCOPY STUDY OF NEW CHEMICAL TWINNED PHASES IN THE MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SYSTEM

Esteban Urones-Garrote<sup>1,\*</sup>, Adrián Gómez-Herrero<sup>2</sup>, Ángel R. Landa-Cánovas<sup>3</sup> and L.Carlos Otero-Díaz<sup>1,2</sup>

1. Dpto. Química Inorgánica, Fac. CC. Químicas, Universidad Complutense, E-28040, Madrid, Spain. 2. Centro de Microscopía, Universidad Complutense, E-28040, Madrid, Spain. 3. Inst. Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, E-28049, Madrid, Spain.

\* Corresponding Author: esteban@brunilda.sme.ucm.es

**Keywords:** Electron microscopy, chemical twinning, micro-diffraction, rare-earth sulphides, solid- state structures

## Abstract

Four new phases in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system were identified and characterised by means of transmission electron microscopy and associated techniques, such as micro-diffraction and X-Ray energy dispersive spectroscopy analysis. The observed stoichiometries are: MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [ $a=0.3752(2)$  nm,  $b=1.259(1)$  nm,  $c=1.268(2)$  nm] and Mg<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub> [ $a=0.37297(4)$  nm,  $b=1.2592(2)$  nm,  $c=3.4853(3)$  nm] with orthorhombic symmetry (space group Cmcm); Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> [ $a=1.2637(1)$  nm,  $b=0.37176(5)$  nm,  $c=2.4132(2)$  nm,  $\beta=100.40(1)^\circ$ ] and MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> [ $a=1.2578(2)$  nm,  $b=0.3735(3)$  nm,  $c=1.1417(7)$  nm,  $\beta=104.88(6)^\circ$ ] with monoclinic symmetry (space group C2/m). Their structures can be described and derived from the NaCl-type by the crystallographic operation of chemical twinning at the unit cell level along the  $\{113\}_{\text{NaCl}}$ . The  $a$  and  $b$  lattice parameters are common in all the structures while the  $c$  parameter depends on the total extension of the twin slabs sequence,  $n$ , so that  $c \sim n \times d(113)_{\text{MgS}}$  (for orthorhombic phases) or  $d(001) \sim n \times d(113)_{\text{MgS}}$  (for monoclinic phases). All the unit cell parameters have been refined from X-Ray powder diffraction data, after the unit cell symmetries were deduced from electron microscopy data.

## Introduction

The crystallographic operation termed chemical twinning at the unit cell level by Hyde and Andersson<sup>[1,2]</sup> results very useful to understand, describe and clarify many crystal structures. This concept allows building apparently complex structures from simple units. The regular and repeated reflection twinning on the {113} planes of the NaCl-type parent structure produces a series of homologous ordered phases in an important number of systems, including sulphides, sulphosalts and oxides.<sup>[1,2]</sup> Ferraris et al<sup>[3]</sup> denote it as lillianite homologous series, after the structure of Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.<sup>[4]</sup> The twinning operation generates trigonal prisms in the composition planes perpendicular to [113]<sub>NaCl</sub>, which share their triangular faces. The frequency of these composition (or twin) planes is responsible for the stoichiometry. They are separated by blocks of NaCl-type structure whose thickness and ordering reflects the *c* unit cell parameter. The block thickness can be denoted by the number of atom layers parallel to the twin planes.<sup>[1]</sup> The members of the homologous series present equal *a* and *b* crystal parameters while the *c* parameter varies with the total twin slabs sequence, and it is proportional to  $d(113)_{\text{NaCl}}$ .

Several phases derived from the NaCl-type by chemical twinning have been reported in the Pb-Bi-S system, such as natural sulphosalts<sup>[3]</sup> and synthetic samples<sup>[5,6]</sup>, including PbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, with Y<sub>5</sub>S<sub>7</sub>-type structure<sup>[7]</sup>, which presents a ... (4,3) ... twin sequence. Other phases with more complex twin slab sequences were also found, such as Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub> - ... (4,4,3,4,4,3) ... - and Pb<sub>3</sub>Bi<sub>10</sub>S<sub>18</sub> - ... (4,4,3,4,3,4,4,3,4,3) ... - . Bakker and Hyde were the first to study these structures by means of transmission electron microscopy (TEM), for instance, several phases in the Mn-Y-S system<sup>[8]</sup>, including the phase MnY<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, with the CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type structure<sup>[9]</sup> that has ... (4,4) ... twin sequence. Besides, some other phases were observed and predicted between MnY<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and MnY<sub>4</sub>S<sub>7</sub> stoichiometries, such as Mn<sub>3</sub>Y<sub>8</sub>S<sub>15</sub> and Mn<sub>2</sub>Y<sub>6</sub>S<sub>11</sub>. Their structure can be considered as an ordered intergrowth between the former phases.

The Cr-Er-S system has been extensively studied, mainly with X-Ray Powder Diffraction (XRPD) data, by Tomas et al.<sup>[10-12]</sup>, who reported several different phases, such as CrEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>Er<sub>6</sub>S<sub>11</sub> and CrEr<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. The structure of CrEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> is reported to be a two-fold superstructure of MnY<sub>2</sub>S<sub>4</sub> along the short axis due to the Jahn-Teller effect on Cr<sup>2+</sup>-centred octahedra. The Cr<sub>2</sub>Er<sub>6</sub>S<sub>11</sub> phase presents the orthorhombic space group Cmc2<sub>1</sub>, whereas some other phases with the same stoichiometry present the Cmc space group, including Fe<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub><sup>[13]</sup> and the binary sulphide Tm<sub>8</sub>S<sub>11</sub>.<sup>[14]</sup> Phases derived from NaCl-type structure by the operation of chemical-twinning have also been found in the Mn-Er-S series. Tomas et al.

studied the  $\text{Mn}_{0.4}\text{Er}_{4.6}\text{S}_7$  phase<sup>[15]</sup> from single crystal X-Ray diffraction data and a more detailed characterization of the system was carried out by TEM<sup>[16,17]</sup>. Disordered intergrowths of  $\text{Mn}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$  and  $\text{Mn}_3\text{Er}_8\text{S}_{15}$  along the  $c$  axis of the structures were also found, along with well ordered crystals. Besides, the transformation of the  $\text{MnEr}_2\text{S}_4$  sulphospinel into different chemical-twinned (CT) phases and into NaCl-type structure was observed in this system<sup>[18]</sup> due to irradiation damage effects under the electron microscope beam (with intermediate acceleration voltage of 400 kV). The Ca-Tl-O system presents several CT phases belonging to the homologous series  $\text{Ca}_n\text{Tl}_2\text{O}_{n+3}$ .<sup>[19,20]</sup> The structure of each phase was further studied by means of neutron diffraction by Berastegui et al.<sup>[21]</sup>

Some other CT phases have the same stoichiometry as  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  but the twin sequence is different to  $\dots(4,4)\dots$ , as it is the case of  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ <sup>[22]</sup> and  $\text{CdBi}_2\text{S}_4$ <sup>[23]</sup>, which are monoclinic phases with  $\dots(5,3)\dots$  twin slabs sequence, denoted as pavonite homologous series by Ferraris et al.<sup>[3]</sup>

The formation of NaCl-type  $\text{MS-RE}_2\text{S}_3$  solid solutions (M=divalent metal; RE=Rare Earth element) is well documented<sup>[24]</sup>, mainly by characterisation with XRPD data. In the case that M=Mg, Mn and Ca extensive solid solutions with NaCl-type structure are generated for the heavy rare earth elements and for Y. Besides, some orthorhombic and monoclinic phases are also reported in these systems from XRPD data<sup>[25,26]</sup>, although none was isolated when M=Mg and RE=Yb. TEM studies carried out in the Mg-Yb-S system<sup>[27]</sup> indicate that a transition from NaCl-type to spinel-type structure occurs through short-range order phenomena and segregation of extended defects. In this work, we present the preparation and characterisation of four new CT phases derived from the NaCl-type structure in this ternary system, performed by TEM and associated techniques (microdiffraction and XEDS – X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy – analysis). XRPD information was employed to refine the crystal parameters of each phase, after their unit cell symmetries were determined by electron diffraction data.

## Results and Discussion

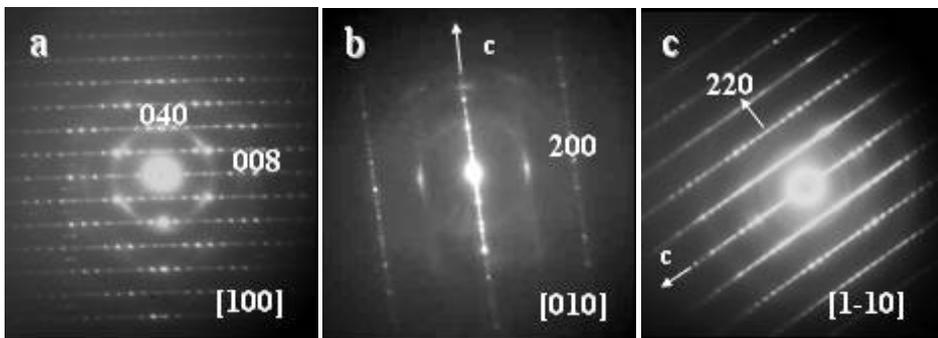
The XRPD patterns of each sample were complex, with a high quantity of maxima ( $\sim 40$ ) in the range  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  due to the presence of different phases with large unit cells. Besides, the diffraction maxima are broad, indicating the existence of defects. All these observations were confirmed by the study of the samples with TEM and associated techniques. Therefore, the phases present in each of the samples were first identified with Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns, from which the approximate unit cell

dimensions can be obtained and then refined from XRPD data. Four CT ordered phases were observed, with the average stoichiometries included in Table 1.

- MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

The XRPD pattern indicates the presence of the cubic spinel-type phase MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> -  $a=1.0951(2)$  nm – already described in<sup>[27]</sup>, as well as other phases. By means of TEM observations, an ordered major phase was identified. An orthorhombic unit cell could be assigned to these crystals from SAED patterns along different orientations (see Figure 1). The approximate crystal parameters are the following:

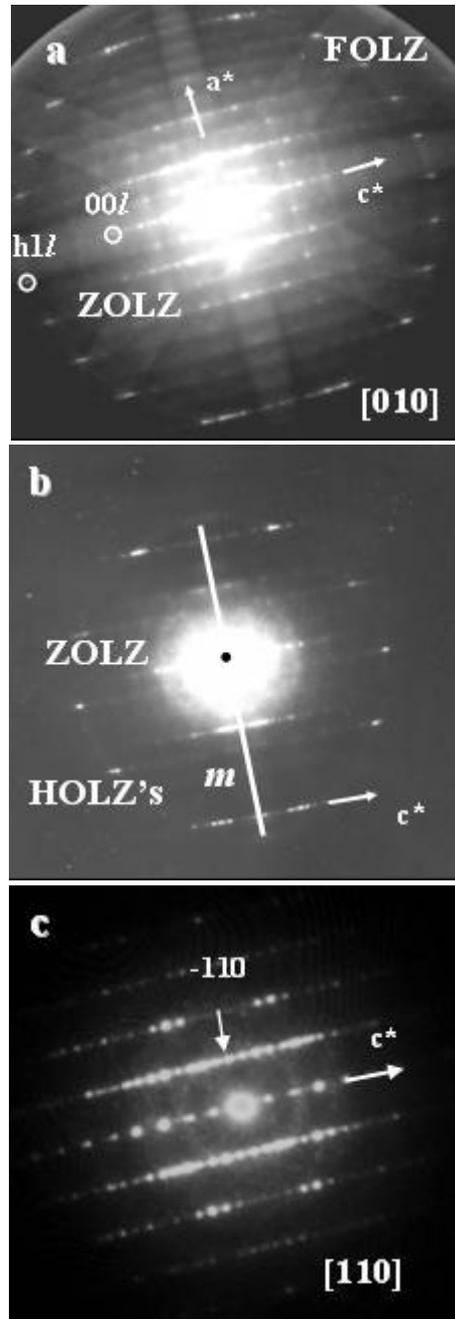
$$a \sim 0.37 \text{ nm}; b \sim 1.25 \text{ nm}; c \sim 1.26 \text{ nm}$$



**Figure 1.** SAED patterns along different orientations, belonging to three different crystals of the sample with nominal Mg:Yb = 1:2. Observe the streaking of the reflections along  $c^*$ , indicative of the presence of plane defects and/or disorder perpendicular to  $c$ .

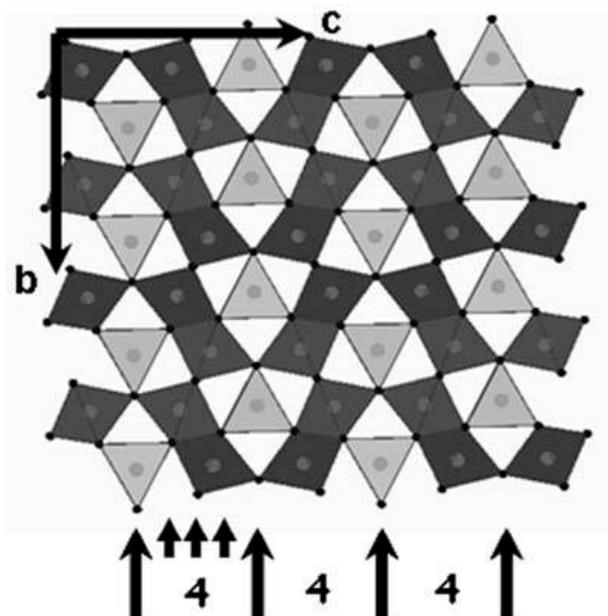
The one-dimensional (1-D) intensity streaking of the diffraction maxima along  $c^*$  in some of the diffraction patterns indicate the presence of disordered planar defects perpendicular to  $c$ . The cation ratio was semi-quantitatively measured by XEDS (ten crystals were analysed) with an average result of Mg/Yb=0.46 (Mg<sub>0.93(4)</sub>Yb<sub>2.03(4)</sub>S<sub>4</sub>), very close to 1:2 stoichiometry. There are several possible orthorhombic structure-types with similar AB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ideal stoichiometry, such as: CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type<sup>[7]</sup> ( $a = 0.9230$  nm;  $b = 0.3024$  nm;  $c = 1.0705$  nm; space group Pnma), CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type<sup>[9]</sup> ( $a = 0.3136$ ;  $b = 0.9727$  nm;  $c = 0.9976$ ; space group Cmcm) and Yb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-type<sup>[28]</sup> ( $a = 1.2777$  nm;  $b = 0.3837$  nm;  $c = 1.2926$ ; space group Pnma). The measured unit cell parameters do not allow making differences between them. The actual space group can be identified by means of the micro-diffraction technique<sup>[29,30]</sup> studying the “ideal symmetry” of the micro-diffraction patterns, which is determined by the position and relative intensity of the reflections, either on the Zero Order Laue Zone (ZOLZ) or in the whole pattern (WP), which includes High Order Laue Zones (HOLZ). Besides, the difference of periodicity and the shifts

between the Laue Zones give information about the presence of glide planes and screw axes and about the centring of the lattice respectively. In Figure 2a, a micro-diffraction pattern along the  $[010]$  zone axis is included, where a shift of the FOLZ and the ZOLZ along  $c^*$  can be observed. The  $h0l$  reflections with  $h=2n+1$  are absent in the ZOLZ but the  $h1l$  ones with  $h=2n+1$  are present in the FOLZ.



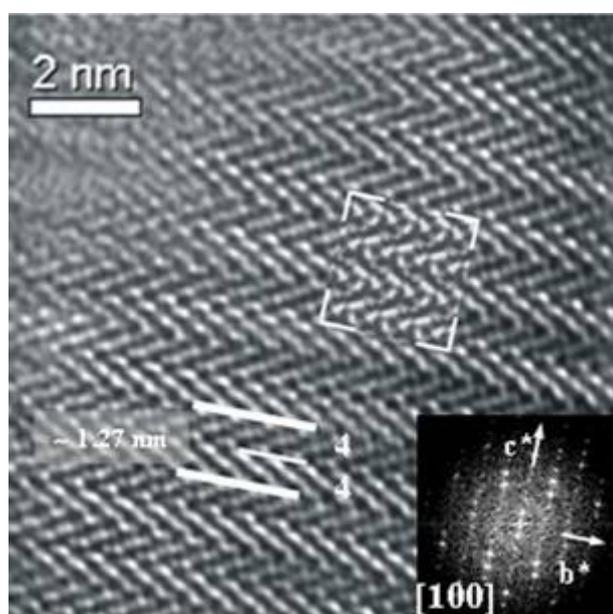
**Figure 2.** Microdiffraction-patterns corresponding to a crystal with Mg:Yb ratio 1:2. Information about the centring of the lattice (C) and the actual space group (Cmcm) are deduced from them (see the text for details). The pattern in (b) is tilted off-axis in order to observe the HOLZ reflections.

Besides,  $00l : l=2n+1$  reflections are observed in the ZOLZ but the  $01l$  are absent in the FOLZ. This shift of the Laue zones along  $c^*$  due to the indicated extinctions is indicative of the C-centring of the lattice, according to the extinction condition  $hkl : h+k=2n+1$ . Two possible orthorhombic space groups have the same extinction conditions for compounds with the stoichiometry  $AB_2S_4$ :  $Cmcm$  and  $Cmc2_1$ . The tilted pattern of Figure 2b shows the presence of a  $m$ -plane perpendicular to  $c$ . Besides, the  $[110]$  ZOLZ micro-diffraction pattern of Figure 2c shows  $(2mm)$  “ideal” symmetry, which confirms, together with the information obtained from the other patterns, that this phase presents the  $Cmcm$  space group.<sup>[29,30]</sup> The  $Cmc2_1$  space group would have shown  $(m)$  “ideal” symmetry along the  $[110]$  zone axis. Therefore, the major well ordered phase found in this sample (XEDS:  $Mg_{0.93(4)}Yb_{2.03(4)}S_4$ ) can be considered to be iso-structural with  $CaTi_2O_4$ -type structure, i.e., it can be described as a  $\dots(4,4)\dots$  CT structure, according to the nomenclature proposed by Hyde and Andersson.<sup>[1]</sup> An idealised model of this CT- $MgYb_2S_4$  structure, seen along the  $[100]$  direction, is included in Figure 3.  $Mg^{2+}$  cations are located in octahedral coordination and the  $Yb^{3+}$  cations lie in the remaining octahedral sites (50%) and in the bicapped trigonal prisms present in the twin planes. Both cations are at random in the octahedral sites.



**Figure 3.** Idealized model of the  $\dots(4,4)\dots$  CT structure of  $MgYb_2S_4$  phase ( $Z=4$ ). The  $\{(Mg,Yb)S_6\}$  octahedra are represented in dark grey, and the  $\{YbS_{6+2}\}$  bicapped trigonal prisms are represented in light grey. The caps are excluded from the model for clarity. The twin slabs sequence in the unit cell is clearly visible.

In order to confirm the proposed structure model, HRTEM (High Resolution TEM) images were taken along the short axis (in this case, the  $a$  axis), which best reflects the CT structure. Figure 4 shows a HRTEM Fourier-filtered image of the CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> phase along [100] and the corresponding Fast Fourier Transform (FFT) is included as an inset. Simulated images were obtained at several microscope defocus and crystal thickness values, using the ideal CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type atomic positions and the experimental refined crystal parameters from XRPD patterns. The best fit with the experimental image is superimposed in Figure 4, showing a good correspondence with the experimental image, which indicates that the observed phase presents the CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type structure.<sup>[9]</sup>



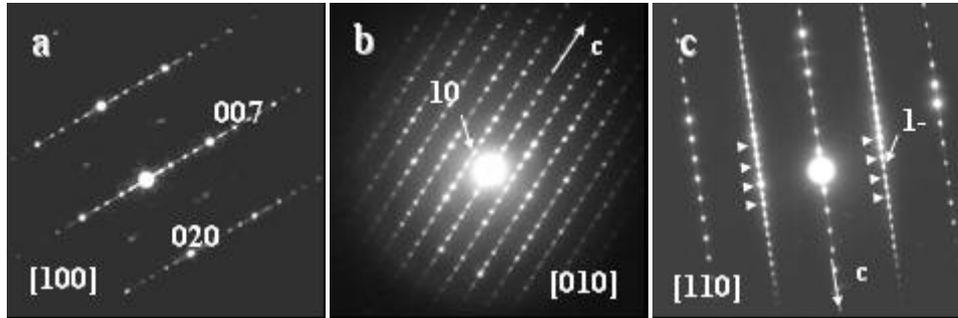
**Figure 4.** Fourier-filtered HRTEM image of an MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystal taken along the short-axis of the CT structure. The corresponding FFT is included in the lower right part as an inset. The simulated image (defocus,  $\Delta f = -40$  nm; thickness,  $t = 8$  nm) agrees well with the experimental one.

- MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>

Detailed TEM observations of the sample with nominal Mg/Yb ratio 1:4 showed the existence of a major well-ordered phase, as well as minor MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spinel phase (which was not observed in the XRPD pattern) and crystals with disordered lattice planes. The SAED patterns of the major phase (see Figure 5) can be assigned to a monoclinic phase with the approximate unit cell parameters:

$a \sim 1.26$  nm;  $b \sim 0.37$  nm;  $c \sim 1.15$  nm;  $\beta \sim 105^\circ$

XEDS analyses from 10 crystals provided the average cation ratio Mg/Yb  $\sim 0.26$  ( $\text{Mg}_{1.03(6)}\text{Yb}_{3.98(4)}\text{S}_7$ ), very close to 1:4 ratio. A possible structure type with  $\text{AB}_4\text{S}_7$  stoichiometry is  $\text{Y}_5\text{S}_7$ <sup>[7]</sup>, whose structure can be described as a ... $(4,3)$ ... CT phase.

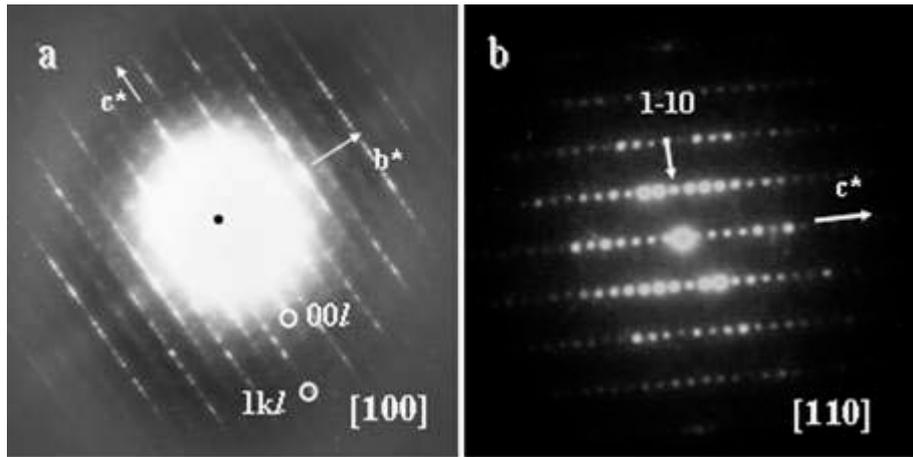


**Figure 5.** SAED patterns along different orientations, belonging to different crystals of the sample with nominal Mg:Yb = 1:4. Observe the intensity streaking of the reflections along  $c^*$ , indicative of the presence of defects and/or disorder.

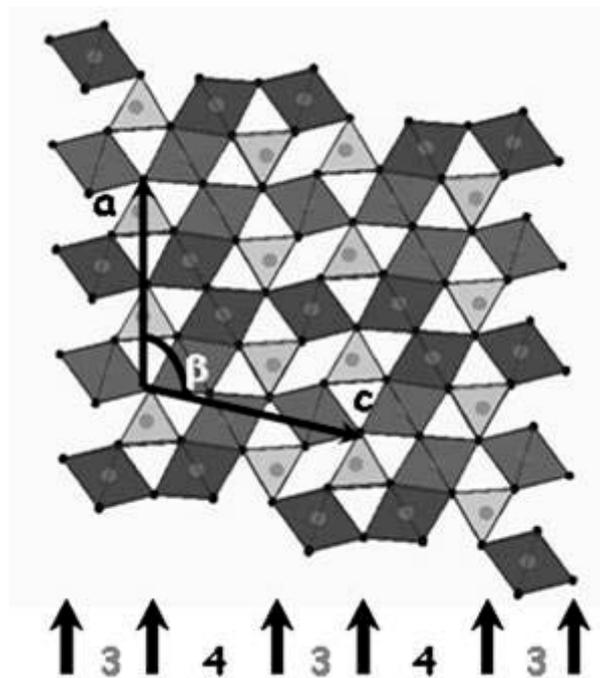
The actual space group can be identified by means of microdiffraction patterns. Therefore, the [100] microdiffraction pattern of Figure 6a shows that the ZOLZ reflections are shifted  $1/2 b^*$  respect to the FOLZ ones. The  $0kl$  reflections turn into  $1kl$  reflections in the FOLZ, absent when  $1+k = 2n+1$ . The shift provoked by these extinctions is indicative of the C-centring of the lattice. The [110] ZOLZ micro-diffraction pattern of figure 6b presents (2) “ideal” symmetry, which agrees with the  $C2/m$  space group<sup>[29,30]</sup>, whereas  $C2$  and  $Cm$  space groups, which present the same extinction conditions, would display (1) “ideal” symmetry along the same zone axis. Therefore, microdiffraction results support the  $C2/m$  space group against  $C2$  and  $Cm$  ones, and the observed phase can be described as a ... $(4,3)$ ... CT phase, with  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  ideal stoichiometry (XEDS:  $\text{Mg}_{1.03(6)}\text{Yb}_{3.98(4)}\text{S}_7$ ), presenting the  $\text{Y}_5\text{S}_7$ -type structure.

Note that in the SAED patterns of Figure 5, some intensity streaking is observed in the diffraction maxima along  $c^*$ , which is indicative of plane defects perpendicular to  $c$ . Besides, in the [110] SAED pattern of figure 5c, extra maxima are present (marked with arrowheads) due to the presence of macroscopic twin planes in the crystal, parallel to (001), which can be attributed to unit cell twin sequences of the type ... $4,3,4,3,4/4,3,4,3,4$ ...

An idealised model of the CT- $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  structure, along [010], is included in Figure 7, where  $\text{Mg}^{2+}$  and half of the  $\text{Yb}^{3+}$  cations lie in octahedral sites at random and the other half of the  $\text{Yb}^{3+}$  cations lie in the trigonal prisms at the composition planes.



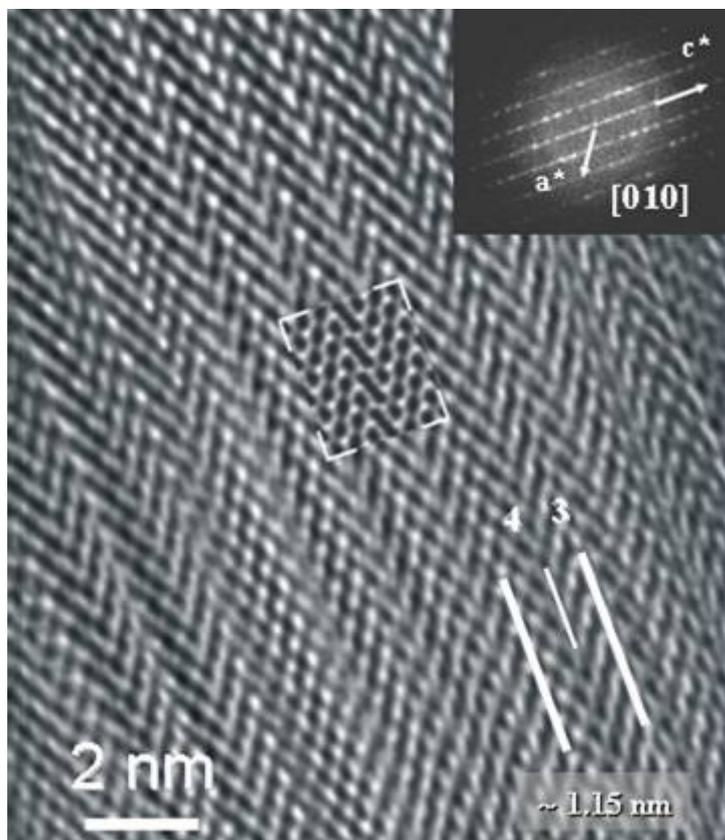
**Figure 6.** Micro-diffraction patterns corresponding to the major ordered phase in the sample with nominal Mg:Yb = 1:4. The C-centring of the lattice is deduced from (a) and the ‘ideal’ symmetry of the ZOLZ pattern in (b) -  $\underline{2}$  - indicate that the phase presents the  $C2/m$  space group. See the text for details.



**Figure 7.** Idealized model of the ... (4,3) ... CT structure of  $MgYb_4S_7$  phase (iso-structural with  $Y_5S_7$ ). The  $\{(Mg,Yb)S_6\}$  octahedra are represented in dark grey, and the  $\{YbS_6\}$  trigonal prisms are represented in light grey.

HRTEM images were obtained along the short axis of the structure to confirm the proposed model. Image simulations were calculated from the ideal atomic positions of  $Y_5S_7$ -

type structure and the refined crystal parameters from the XRPD pattern. The correspondence of the experimental images and the simulated ones is quite good, as it is shown in Figure 8, confirming the proposed structure model.



**Figure 8.** Fourier-filtered HRTEM image along the short axis of a CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> crystal ([010] direction). The corresponding FFT is included as an inset. The simulated image ( $\Delta f = -50$  nm;  $t = 2$  nm) agrees well with the experimental one.

- Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> and Mg<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub> phases

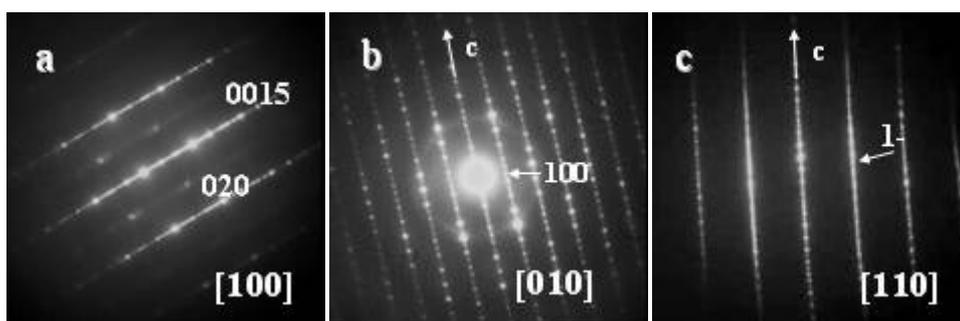
TEM observations from the crystals previously described as MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> showed the existence of disorder along  $c^*$  due to the presence of both phases disorderly intergrown. Ordered crystals found in this system had 3:8 and 1:3 Mg/Yb ratios, so that two new samples were prepared with these nominal chemical compositions.

In the first case, the XEDS analyses from ten crystals indicated Mg/Yb  $\sim 0.38$ , close to an ideal A<sub>3</sub>B<sub>8</sub>S<sub>15</sub> stoichiometry (Mg<sub>3.04(9)</sub>Yb<sub>7.97(6)</sub>S<sub>15</sub>), reported before in the Mn-Er-S system<sup>[16,17]</sup>

as mentioned above. This phase is monoclinic, with the following approximate lattice parameters measured from SAED patterns (see Figure 9):

$$a \sim 1.26 \text{ nm}; b \sim 0.37 \text{ nm}; c \sim 2.40 \text{ nm}; \beta \sim 100^\circ.$$

Most of the observed CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> crystals present streaking along  $c^*$ , so the identification of its actual space group by means of micro-diffraction patterns results problematic. However, the C-centring of the lattice was observed in the [100] micro-diffraction pattern, due to the shift of the ZOLZ and FOLZ reflections.



**Figure 9.** SAED patterns along different orientations, belonging to different crystals of the sample with nominal Mg:Yb = 3:8.

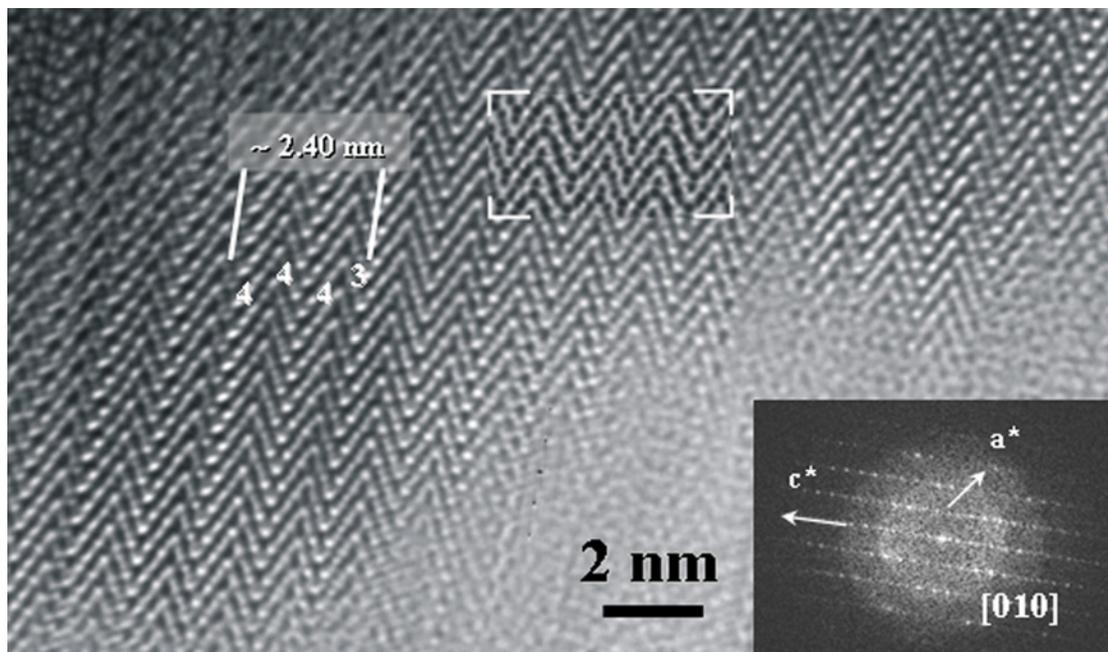
HRTEM images along the short axis of the structure (see Figure 10) indicates a ... $(4,4,4,3)$ ... twin slabs sequence. The simulated image that shows the best fit among different defocus and thickness values is inset in Figure 10. The calculations were performed with the ideal atomic positions directly obtained from the ... $(4,4,4,3)$ ... model and the HRTEM image, C2/m space group and with the crystal parameters refined from XRPD data. Therefore, according to this model, the CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> structure presents ... $(4,4,4,3)$ ... twin sequence, with Mg<sup>2+</sup> and half of the Yb<sup>3+</sup> cations in octahedra (at random) and the other half in trigonal prisms at the composition planes (see Figure 11).

In the case of the sample with 1:3 cation ratio, the previously described CT phases were observed, together with the sulphospinel MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Besides, an orthorhombic ordered phase was found, with the following approximate crystal parameters obtained from SAED patterns:

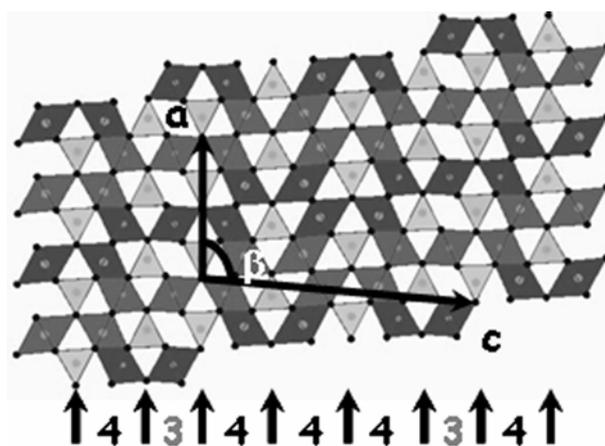
$$a \sim 0.37 \text{ nm}; b \sim 1.26 \text{ nm}; c \sim 3.50 \text{ nm}$$

The measured XEDS (6 crystals) Mg/Yb ratio is  $\sim 0.32$ , corresponding to a 1:3 cation stoichiometry. The chemical composition and lattice parameters are similar to the previously

described  $\text{Tm}_8\text{S}_{11}$  and  $\text{Mn}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$  structures<sup>[14,17]</sup>, so that the average XEDS analysis can be formulated as  $\text{Mg}_{1.96(7)}\text{Yb}_{6.03(5)}\text{S}_{11}$ .

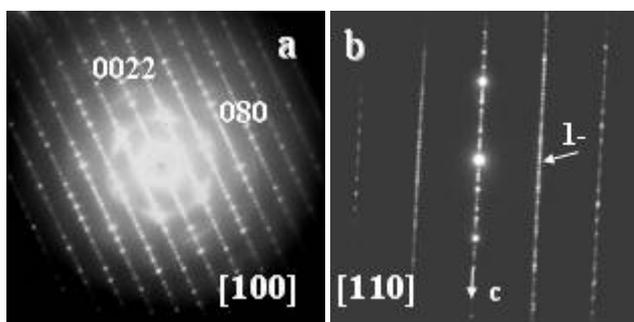


**Figure 10.** Fourier-filtered HRTEM image along the short axis of a CT- $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  crystal ([010] direction). The corresponding FFT is included as an inset. The simulated image ( $\Delta f = -50$  nm;  $t = 2$  nm) agrees well with the experimental one. It was calculated by employing the preliminary crystal parameters measured from SAED patterns, with C2/m space group and the atomic parameters directly obtained from the ideal model and from the image.



**Figure 11.** Idealized model of the CT- $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  phase ( $Z=2$ ). The twin slabs sequence is  $\dots(4,4,4,3)\dots$  in this case. The  $\{(\text{Mg},\text{Yb})\text{S}_6\}$  octahedra are represented in dark grey, and the  $\{\text{YbS}_6\}$  trigonal prisms are represented in light grey.

The crystals belonging to this CT phase are usually disordered along  $c^*$  (1-D intensity streaking of the diffraction spots along that direction, as observed in the SAED patterns, see Figure 12). The model was confirmed with HRTEM images, as the one shown in Figure 13 along  $[110]$  orientation. The experimental image agrees quite well with the simulated one inset, calculated with the ideal  $\text{Fe}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  atomic positions ( $\text{Cmcm}$  space group) and with the crystal parameters refined from XRPD data. Therefore, the observed  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  structure is a new phase and it can be described as a  $\dots(4,4,3,4,4,3)\dots$  CT one. As in the previously described phases,  $\text{Mg}^{2+}$  and half of the  $\text{Yb}^{3+}$  cations occupy octahedral positions at random, whereas the other half of the  $\text{Yb}^{3+}$  cations lie in the trigonal prisms at the composition planes, as it is shown in the structure model of Figure 14.

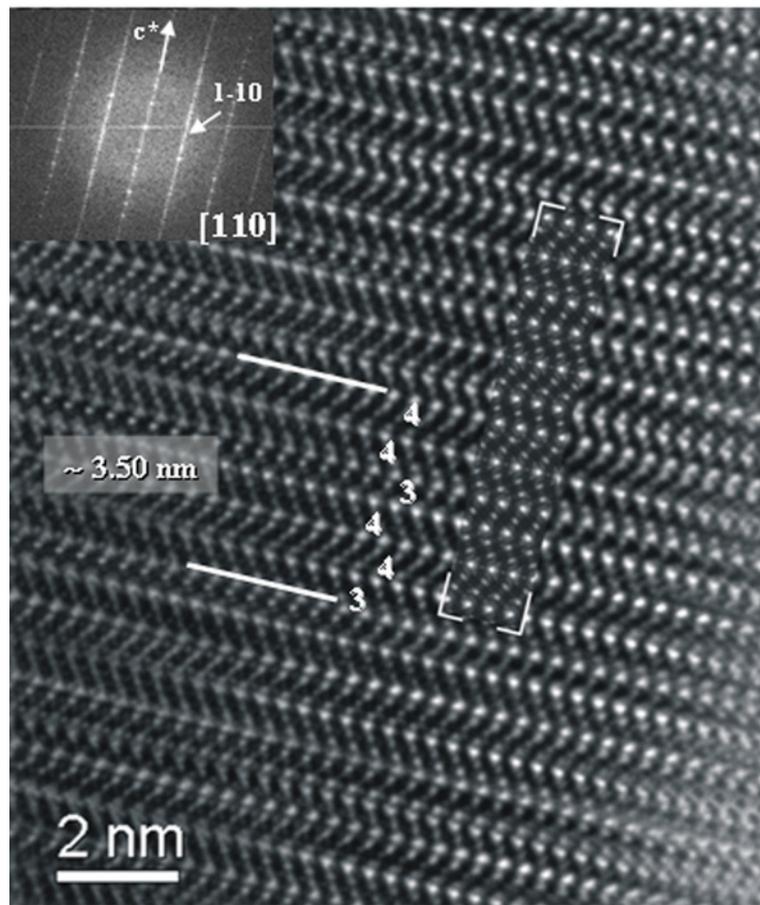


**Figure 12.** SAED patterns along different crystal orientations, belonging to the sample with nominal  $\text{Mg}:\text{Yb} = 1:3$ . Intensity streaking along the  $c^*$  reflections can be observed, due to the presence of plane defects perpendicular to  $c$ .

Disorder perpendicular to  $c$  is common in these phases, as it was previously observed in the SAED patterns (1-D streaking). Intergrowths were found in many crystals, as it can be seen in the HRTEM image included in figure 15, where slabs of  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  and  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  alternate along  $c$ , apparently at random.

In the phases derived from the NaCl-type structure by chemical twinning the  $c$  parameter accounts for the twin blocks periodicity ( $c \sim n \times d(113)_{\text{NaCl}}$  for orthorhombic phases and  $d(001) \sim n \times d(113)_{\text{NaCl}}$  for monoclinic ones), i.e., it indicates the stoichiometry of the phase. Besides, the value of  $n$ , which stands for the total extension of the NaCl-type slabs between the twin planes included in the unit cell, can be derived from the superstructure periodicity along  $[113]^*_{\text{NaCl}}$  (or  $c^*$ ). Figure 16 includes an enlargement of the  $c^*$  rows belonging to the

four CT phases described in this work, with  $n=8$  for CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,  $n=15$  for CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>,  $n=22$  for CT-Mg<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub> and  $n=7$  for CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (see Table 1).



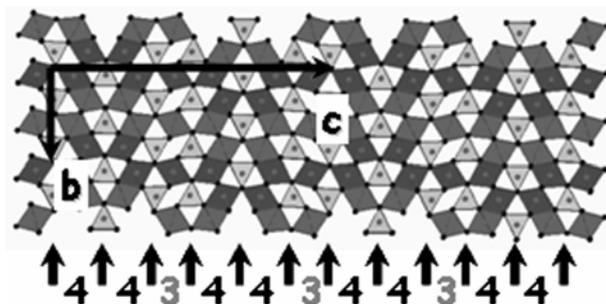
**Figure 13.** Fourier-filtered HRTEM image of the CT-Mg<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub> phase along the [110] direction. The corresponding FFT is included as an inset. The simulated image ( $\Delta f = -50$  nm;  $t = 6$  nm) agrees well with the experimental one and reflects the twin slabs sequence in the unit cell.

- XRPD studies

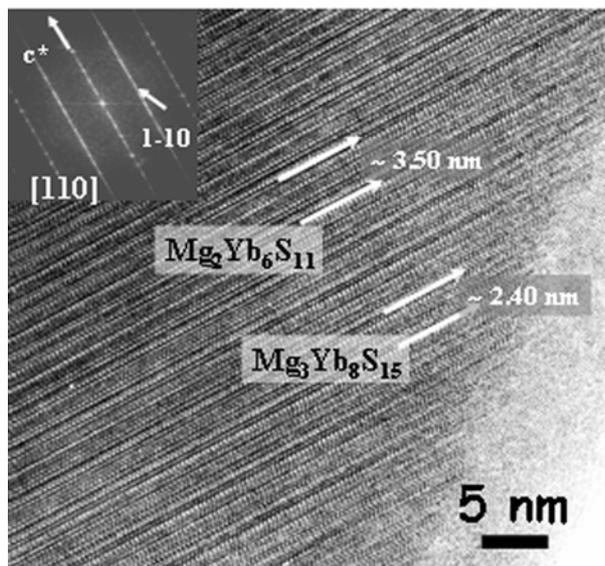
Once the four observed phases were identified and characterised by means of TEM and associated techniques, the lattice parameters were refined from XRPD data. The results are summarised in Table 1, including the twin slabs sequences.

Since the origin of these CT structures is the regular and repeated twinning on  $\{113\}_{\text{NaCl}}$  planes, the variation of  $d(113)_{\text{NaCl}}$  versus composition has been studied in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system, including samples with NaCl and spinel structures reported in<sup>[27]</sup>, with lower Yb<sup>3+</sup> content than the CT phases described in this work. The change in  $d(113)_{\text{NaCl}}$  with the Yb/Mg ratio is represented in Figure 17. This parameter rises in the NaCl-type structure samples as

the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration is increased, since the ionic radius of  $\text{Yb}^{3+}$  in six-fold coordination (0.1008 nm) is bigger than in the case of  $\text{Mg}^{2+}$  (0.0710 nm).<sup>[31]</sup> Besides, the introduction of  $\text{Yb}^{3+}$  in the matrix of  $\text{MgS}$  generates cation vacancies.<sup>[27]</sup>



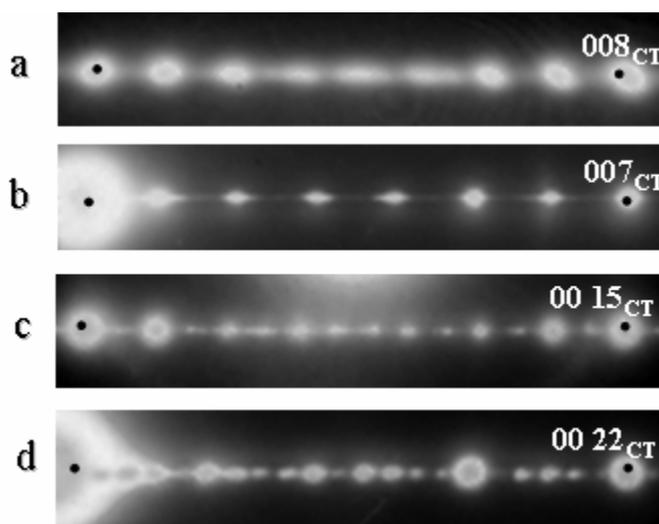
**Figure 14.** Idealized model of the ... (4,4,3,4,4,3) ... structure of the CT- $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  phase. It presents the  $\text{Fe}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ -type structure (Cmcm space group and  $Z=4$ ). The  $\{(\text{Mg},\text{Yb})\text{S}_6\}$  octahedra are represented in dark grey, and the  $\{\text{YbS}_{6+1}\}$  mono-capped trigonal prisms are represented in light grey (the caps are excluded for clarity).



**Figure 15.** HRTEM image of a crystal from the sample with nominal composition  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ , showing a disordered intergrowth of the CT- $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  and CT- $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  structures along  $c$ . The corresponding FFT is included as an inset

When a spinel-type phase is formed with higher  $\text{Yb}^{3+}$  content, there is a sudden variation in  $d(113)_{\text{NaCl}}$  ( $\sim 1/2 \times d(113)_{\text{spinel}}$ ) that is related to the structure change, with ordering of vacancies. It remains constant with slight composition variations since the unit cell enlargement due to the increase of vacancies and  $\text{Mg}^{2+}$  substitution by  $\text{Yb}^{3+}$  must be

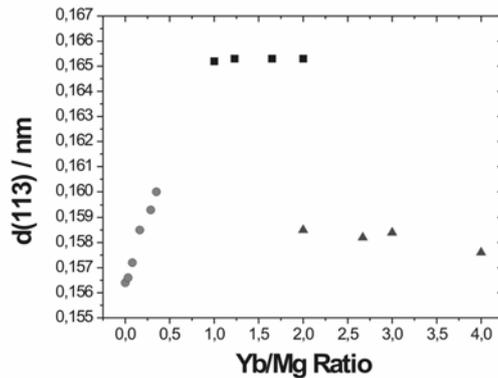
compensated by the occupancy of tetrahedral positions.<sup>[27]</sup> When considering the CT phases described in this work, the  $d(113)_{\text{NaCl}}$  value, which is directly related to the  $d(001)_{\text{CT}}$ , as mentioned before, decreases significantly and abruptly with respect to the spinel phase values, due to the elimination of all the cation vacancies by the chemical twinning operation. The  $d(113)_{\text{NaCl}}$  decreases slightly (see Figure 17) as the relative number of composition planes in the unit cell of each CT phase increases, i.e., from  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  (two composition planes each eight  $(113)_{\text{NaCl}}$  planes) to  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  (two composition planes each seven  $(113)_{\text{NaCl}}$  planes).



**Figure 16.** Detail of the  $00l$  reflections row ( $c^*$ ) of the four CT phases described in this work. The superstructure periodicity inside  $113_{\text{NaCl}}$  is directly related to the twinning sequence ( $n$ ). a)  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ , with  $n = 8$  and twin sequence  $\dots(4,4)\dots$ ; b)  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$ ,  $n = 7$  and  $\dots(4,3)\dots$ ; c)  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$ ,  $n = 15$  and  $\dots(4,4,4,3)\dots$ ; d)  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$ ,  $n = 22$  and  $\dots(4,4,3,4,4,3)\dots$

PHASE	XEDS ANALYSIS	S/(Mg+Yb) RATIO	SPACE GROUP	LATTICE PARAMETERS (nm)	Z	TWIN SEQUENCE
$\text{MgYb}_2\text{S}_4$	$\text{Mg}_{0.93(4)}\text{Yb}_{2.03(4)}\text{S}_4$	1.333	Cmcm	$a=0.3752(2)$ ; $b=1.259(1)$ ; $c=1.268(2)$	4	(4,4)
$\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$	$\text{Mg}_{1.03(6)}\text{Yb}_{3.98(4)}\text{S}_7$	1.363	C2/m	$a=1.2637(1)$ ; $b=0.37176(5)$ ; $c=2.4132(2)$ ; $\beta=100.40(1)^\circ$	2	(4,4,4,3)
$\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$	$\text{Mg}_{1.96(7)}\text{Yb}_{6.03(5)}\text{S}_{11}$	1.375	Cmcm	$a=0.37297(4)$ ; $b=1.2592(2)$ ; $c=3.4853(3)$	4	(4,4,3,4,4,3)
$\text{MgYb}_4\text{S}_7$	$\text{Mg}_{3.04(9)}\text{Yb}_{7.97(6)}\text{S}_{15}$	1.400	C2/m	$a=1.2578(2)$ ; $b=0.3735(3)$ ; $c=1.1417(7)$ ; $\beta=104.88(6)^\circ$	2	(4,3)

**Table 1.** Crystal parameters of the different CT phases previously described, refined from XRPD data. The space group and the twin slabs sequences inside the unit cell are included in each case.



**Figure 17.** Variation of  $d(113)_{\text{NaCl}}$  with Yb/Mg ratio. The grey circles correspond to phases with NaCl structure<sup>[27]</sup>, the black squares correspond to phases with spinel-type structure with cationic excess<sup>[27]</sup> and the grey triangles correspond to the CTP phases described in this work.

## Conclusions

As it can be observed in Table 1, the phases described in this work present common  $a$  and  $b$  crystal parameters while the  $c$  axis changes according to the composition. It was mentioned before that the composition variations in the phases derived from NaCl-type structure by the chemical twinning operation are accommodated through the twin slabs sequence and periodicity, i.e., the generation of twin (composition) planes. These CT structures can be considered as members of a homologous series, with two different symmetries (orthorhombic and monoclinic) depending on the twin slabs sequence within the unit cell and with variation of the  $c$  axis with the stoichiometry.

As the twin sequence gets more complicated, i.e. the  $c$  axis gets larger, the difficulty of long-range ordering increases, as could be observed in the  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  and  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  phases, that very often present intergrowths between CT structures. These two phases, whose Mg/Yb ratio lies between  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  and  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$ , are regular intergrowths of the  $\dots(4,4)\dots$  and the  $\dots(4,3)\dots$  sequences. Therefore, within this composition range, some other ordered phases could be expected, as predicted by Bakker et al.<sup>[8]</sup> in the Mn-Y-S system or as observed in other related systems<sup>[5,11,13,14]</sup>, that are actually built up from the  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  and  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  “units”. In the system studied in this work, no more ordered CT phases were observed in the conditions of synthesis that were employed.

The co-existence of the CT- $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  and the normal spinel with the same nominal stoichiometry is an interesting case of polymorphism, which extends to the high-pressure polymorph with  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -type structure.<sup>[32]</sup> We have not been able to relate this polymorphism with temperature (annealing at 1373 K has not shown any change in the relative abundance of

the phases). However, slight but significant composition differences have been found between them, as measured with XEDS analysis. The CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> phase presents excess of Yb<sup>3+</sup> respect to the Mg/Yb=0.50 ratio while the spinel phase has excess of Mg<sup>2+</sup> (XEDS: Mg<sub>1.1(1)</sub>Yb<sub>1.92(7)</sub>S<sub>4</sub>). Therefore, although the AB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> composition is the ideal one for both phases, it seems to be the separation line between them.

## Experimental Section

### - Preparation of the samples

Several mixtures of nitrates Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O and Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 5H<sub>2</sub>O were placed in graphite boats inside a tubular furnace and treated under a flow of H<sub>2</sub>S (10%)/Ar (50 cm<sup>3</sup>/min) and Ar (20 cm<sup>3</sup>/min) (bubbling in CS<sub>2</sub>). The samples with nominal cation ratio (Mg/Yb) 1:2 and 1:4 were prepared at 1273 K for 10 hours, whereas the other ones (3:8 and 1:3) were treated first at 798 K for 4 hours and then at 1273 K for 4 more hours. The gases flow was maintained while raising the temperature. Each sample was cooled down to room temperature by switching off the furnace, in a flow of Ar to avoid oxidation. The gases at the exit of the furnace were neutralised in a NaOH concentrated solution.

### - Characterisation of the samples

Specimens for TEM observations were obtained from suspensions ultrasonically dispersed in butanol. A drop of each corresponding suspension was placed on a copper grid covered with a holey carbon film. A *JEM 2000FX* electron microscope, equipped with a *LINK ISIS 300* XEDS analysis system, was employed to explore the reciprocal lattice of the samples (double-tilt specimen holder: ±45°) and to analyse the chemical composition. A *Philips CM200 FEG* (Field Emission Gun) electron microscope, equipped with an *EDAX DX4* XEDS analysis system was employed for the micro-diffraction studies. HRTEM images were taken with a *JEM 3000F* (point resolution: 0.17 nm) electron microscope. Due to the preferential cleavage of the crystals, the short axis of the structures under study could not be observed because they were beyond the tilt capacities of the *JEM 3000F* microscope (double-tilt specimen holder: ±20°). Therefore, the samples were embedded in epoxy resin and thin slices were obtained with an ultramicrotome for TEM observations. Crystals close to the short-axis orientation could be found in this way.

The as-prepared sulphides were studied with XRPD data, using a *Philips X'pert Diffractometer* (Cu Kα<sub>1</sub> radiation), to refine the lattice parameters.

## Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from the MCYT to the project with reference MAT2003-08465-C02-01.

## References

- [1] S. Andersson, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 92-101.
- [2] B. G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C.M. Plug, M. O’Keeffe, *Prog. Solid State Chem.* **1979**, *12*, 273-327.
- [3] G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, *Crystallography of Modular Materials*, Oxford University Press, Oxford, **2004**.
- [4] J. Takagi, Y. Takéuchi, *Acta Crystallogr. B.* **1972**, *28*, 649-651.
- [5] D. Colaïtis, D. Van Dyck, S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **1981**, *68*, 419-438.
- [6] A. Prodan, M. Bakker, M. Versteegh, B. G. Hyde, *Phys. Chem. Minerals*, **1982**, *8*, 188-192.
- [7] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, **1989**.
- [8] M. Bakker, B. G. Hyde, *Phil. Mag. A.* **1978**, *38*, 615-628.
- [9] E. F. Bertaut, P. Blum, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 121-126.
- [10] A. Tomas, R. Chevalier, P. Laruelle, B. Bachet, *Acta Crystallogr. B.* **1976**, *32*, 3287-3289.
- [11] A. Tomas, J. Rigoult, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. B.* **1980**, *36*, 1987-1989.
- [12] A. Tomas, M. Guittard, *Mat. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1547-1556.
- [13] S. M Chaqour, A. Tomas, P. Lemoine, *Acta Crystallogr. C.* **1994**, *50*, 1655-1657.
- [14] Y. Zhang, H. F. Franzen, B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1990**, *166*, 135-140.
- [15] A. Tomas, M. Robert, C. Adolphe, M. Guittard, *Mat. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1643-1646.
- [16] J. Arce de la Plaza, L. C. Otero-Díaz, *J. Less-Common Met.* **1985**, *110*, 371-374.
- [17] A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1473-1487.
- [18] A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, *Solid State Ionics*, **1993**, *63-65*, 378-387.
- [19] F. Goutenoire, V. Caignaert, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 428-435.
- [20] F. Goutenoire, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 134-141.
- [21] P. Berastegui, S. Eriksson, S. Hull, F. J. García-García, J. Eriksen, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 433-441.

- [22] W. G. Mumme, J. A. Watts, *Acta Crystallogr. B.* **1980**, *36*, 1300-1304.
- [23] W. Choe, S. Lee, P. O'Connell, A. Covey, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2025-2030.
- [24] J. Flahaut in: K. Gschneider, L. Eyring (Ed), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol.4*, North Holland, Amsterdam, **1979**, 1.
- [25] M. Patrie, J. Flahaut, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1967**, *264*, 395-398.
- [26] C. Adolphe, P. Laruelle, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1968**, *91*, 219-232.
- [27] E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, R. L. Withers, L. C. Otero-Díaz, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3524-3531.
- [28] L. C. Otero-Díaz, A. R. Landa-Cánovas, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 237-259.
- [29] J. P. Morniroli, J. W. Steeds, *Ultramicroscopy*, **1992**, *45*, 219-239.
- [30] M. Tanaka, M. Terauchi, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, Jeol-Maruzen, Tokyo, **1985**.
- [31] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **1976**, *32*, 751-767.
- [32] K. Hirota, N. Kinomura, S. Kume, M. Koizumi, *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*, 227-232.

# Synthesis and characterization of possible pigments in the Mg–Yb–S system

E. Urones-Garrote<sup>a,\*</sup>, A. Gómez-Herrero<sup>b</sup>, A.R. Landa-Cánovas<sup>c</sup>,  
F. Fernández-Martínez<sup>d</sup>, L.C. Otero-Díaz<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense, Madrid E-28040, Spain

<sup>b</sup> Centro de Microscopía Luis Bru, Universidad Complutense, Madrid E-28040, Spain

<sup>c</sup> Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Madrid E-28049, Spain

<sup>d</sup> E. U. Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Politécnica, Ronda de Valencia 3, Madrid E-28012, Spain

## Abstract

The structure-microstructure and color parameters of the  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) ( $\square$ : cation vacancy) were investigated. The samples present exclusively the NaCl-type average structure up to  $x = 0.35$ , when a phase with spinel-type structure is observed. Its composition, measured with X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS), corresponds to an intermediate phase between the NaCl-type (MgS) and the normal spinel ( $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ ) structures. The selected area electron diffraction patterns (SAEDPs) show diffuse scattering attributed to short-range order (SRO) in the cation sublattice. Extended defects along  $\langle 111 \rangle_{\text{NaCl}}$  ( $x = 0.30$ ) and along  $\langle 111 \rangle_{\text{spinel}}$  ( $x = 0.35$  and  $x = 0.45$ ) have been observed both in the SAEDPs and in the corresponding high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images. The samples yellow color variation was characterized with reflectance spectra in the visible region. This system has possible applications as inorganic pigments in plastics and paints due to its high color quality.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Inorganic pigments; Sulphides; Electron microscopy; Color properties; Spinel structure

## 1. Introduction

The inorganic pigments are traditionally based on transition metal compounds [1]. Due to their high toxicity there is a growing need to develop new pigments which preserve or surpass the traditional materials properties. In the last few years, the research devoted to transition and rare-earth elements sulphides [2–7] is implicating the development of new ecological pigments based on rare-earth elements, such as  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$  [8], patented by Rhône-Poulenc as a new red pigment for plastics [9], which is replacing the highly toxic Cd(S, Se).

The formation of NaCl-type  $\text{MS-RE}_2\text{S}_3$  (M: divalent metal and RE: rare-earth element) solid solutions is well documented [10,11]. The  $\text{CaS-Yb}_2\text{S}_3$  system presents the NaCl-type structure and a cubic superstructure ( $a_s \approx 2a_{\text{NaCl}}$ ) at high Yb concentration [12] and it has variable color (blue–green) with possible applications as inorganic

pigments [13]. In this work, we shall present our results concerning the  $\text{MgS-Yb}_2\text{S}_3$  solid solution, which can be described as  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) ( $\square$ : cation vacancy, produced in the process  $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ ). The crystal structure and microstructure of the samples were investigated with transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray powder diffraction (XRPD). The samples present a high quality yellow color, whose evolution was characterized through reflectance spectra in the visible region (400–700 nm).

## 2. Experimental methods

### 2.1. Sample preparation

Seven samples belonging to the solid solution  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.45$ ) were prepared by heating the corresponding nitrates— $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —(placed in graphite crucibles) in a stream

\* Corresponding author.

E-mail address: esteban@brunilda.sme.ucm.es (E. Urones-Garrote).

of H<sub>2</sub>S(5%)/Ar (50 cm<sup>3</sup>/min) and Ar (20 cm<sup>3</sup>/min) bubbling in CS<sub>2</sub> at 1273 K for 5 + 5 h (with intermediate grinding). Each sample was cooled to room temperature by switching off the furnace, in a stream of Ar to avoid oxidation.

## 2.2. Experimental techniques

The samples were studied with X-ray powder diffraction using a Philips X'pert diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation). Si (5N) was used as internal standard.

SEM studies were carried out with a JEM 6335 F field emission gun (FEG) operating at 30 kV, fitted with an X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) analyzer. Samples for TEM observations were obtained from suspensions ultrasonically dispersed in butanol. One drop of the corresponding suspension is placed on a Cu grid with holey carbon film. A JEM 2000FX electron microscope (fitted with a XEDS analyzer LINK ISIS 300) was used to explore the samples reciprocal lattice (double tilt:  $\pm 45^\circ$ ). A Philips CM200 FEG electron microscope (fitted with a XEDS analyzer EDAX DX4 and a Gatan Image Filter GIF 200) was used for electron energy loss spectroscopy (EELS) studies. High-resolution images, at the interatomic distance, were taken with a JEM 4000EX (point resolution: 0.18 nm) and with a JEM 3000F (point resolution: 0.17 nm/FEG) electron microscope.

Reflectance spectra and color coordinates were obtained with a Luci-100 spectrometer (viewing geometry  $d/8^\circ$ ,  $10^\circ$  standard observer and D65 illuminant) in the visible range (400–700 nm).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structure and microstructure studies

SEM micrographs of the samples show agglomerated particles with a size in the range 1–4  $\mu\text{m}$  (see Fig. 1).

XRPD data, along with TEM observations, show the exclusive presence of the NaCl-type average structure up to the nominal composition  $x = 0.30$  (Mg<sub>0.70</sub>Yb<sub>0.20</sub>□<sub>0.10</sub>S). The introduction of Yb<sup>3+</sup> in the MgS generates cation vacancies:  $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$ , which produce certain relaxation in the atomic positions. The crystal parameters

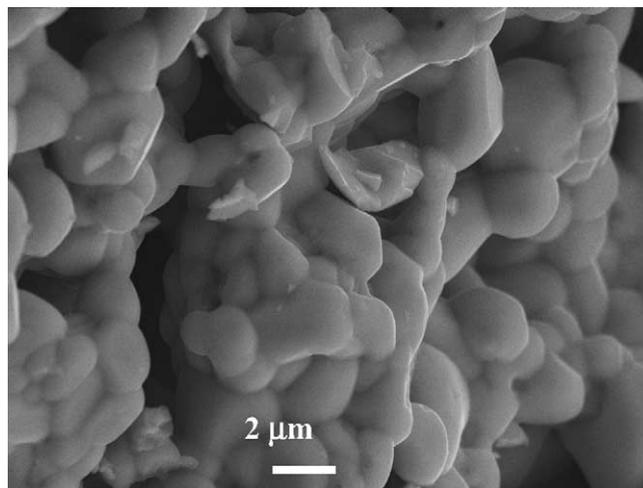


Fig. 1. SEM micrograph of the  $x = 0.30$  sample.

increase with the Yb concentration, because Yb<sup>3+</sup>(VI) ionic radius (0.1008 nm) is bigger than the Mg<sup>2+</sup>(VI) one (0.0710 nm) [14]. From the  $x = 0.30$  composition (see Table 1) a phase with spinel-type structure is observed together with the NaCl-type structure in the  $x = 0.35$  and  $x = 0.45$  samples. The spinel phase is the minor one in the former composition and the major one in the latter. The refined crystal parameters are included in Table 1. The spinel phase diffraction maxima are broad, suggesting disorder and, therefore, a rather wide range of composition for this phase, i.e. the formation of a classic interstitial solid solution (although any short-range order (SRO) or long-range order (LRO) can be expected).

Thus, SAEDPs of the crystals that have NaCl-type structure show diffuse scattering in different orientations (see Fig. 2) attributed to SRO in the cation sublattice, i.e. the cation vacancies do not dispose in a completely random way. The diffuse scattering shape is the same in all the samples, but its intensity increases with the Yb concentration. In these NaCl-type crystals the compositions (measured with XEDS) agree well with the nominal ones. Some crystals of the  $x = 0.30$  sample present extended defects (lamellar type) along  $(111)_{\text{NaCl}}$ , which were observed in the SAEDPs (streaking along those directions) and in the corresponding HRTEM images (see Fig. 3). The average width of these defects is  $\sim 0.6$  nm ( $\sim 2 \times d_{(111)}[\text{NaCl}]$ )

Table 1

Refined unit cell crystal parameters from X-ray powder data

Nominal composition	$a_{\text{NaCl}}$ (nm)	$V_{\text{NaCl}}$ (nm <sup>3</sup> )	$a_{\text{spinel}}$ (nm)	$V_{\text{spinel}}$ (nm <sup>3</sup> )
MgS ( $x = 0$ )	0.5188(4)	0.1396(3)	–	–
Mg <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.03</sub> □ <sub>0.02</sub> S ( $x = 0.05$ )	0.5195(6)	0.1402(5)	–	–
Mg <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.07</sub> □ <sub>0.03</sub> S ( $x = 0.10$ )	0.5215(8)	0.1418(6)	–	–
Mg <sub>0.80</sub> Yb <sub>0.13</sub> □ <sub>0.07</sub> S ( $x = 0.20$ )	0.5256(6)	0.1452(5)	–	–
Mg <sub>0.70</sub> Yb <sub>0.20</sub> □ <sub>0.10</sub> S ( $x = 0.30$ )	0.5282(4)	0.1474(3)	–	–
Mg <sub>0.65</sub> Yb <sub>0.23</sub> □ <sub>0.12</sub> S ( $x = 0.35$ )	0.5309(4)	0.1496(3)	1.095(2)	1.312(8)
Mg <sub>0.55</sub> Yb <sub>0.30</sub> □ <sub>0.15</sub> S ( $x = 0.45$ )	0.5316(2)	0.1502(2)	1.0956(6)	1.315(2)

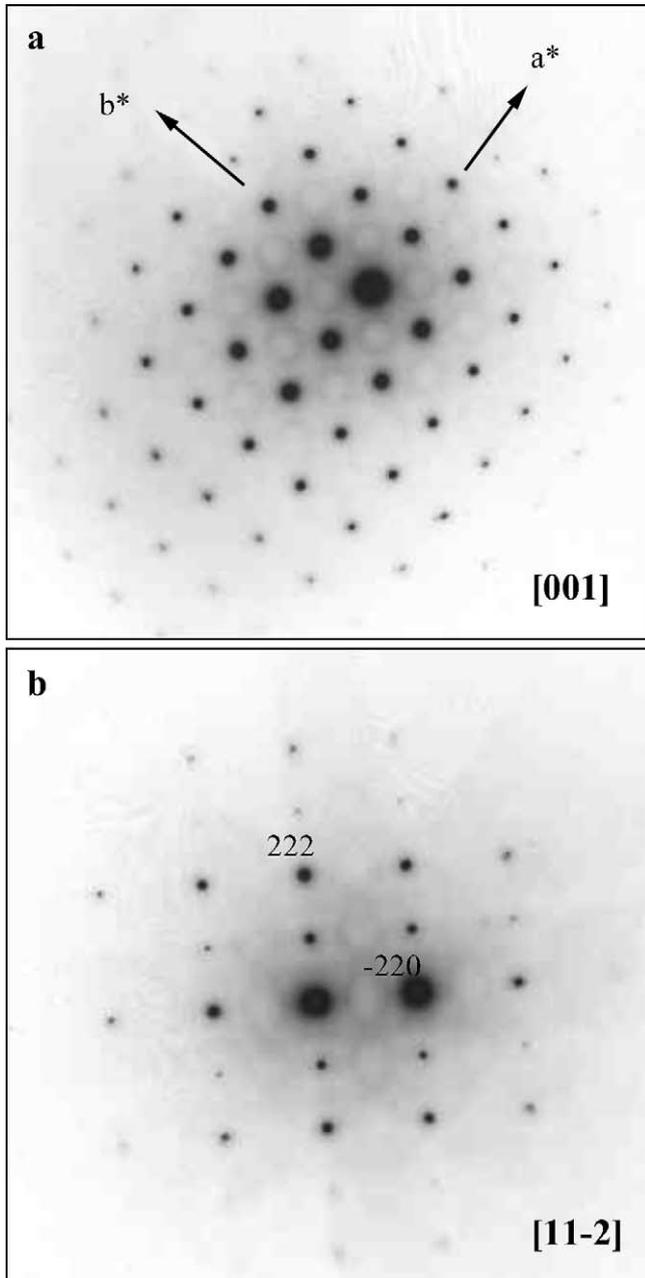


Fig. 2. SAEDPs corresponding to NaCl-type crystals: (a)  $x = 0.20$ ; (b)  $x = 0.30$ . Note the diffuse scattered intensity.

and the angle between them is  $\sim 71^\circ$ , corresponding to the angle between  $(111)_{\text{NaCl}}$ . XEDS analyses, taken with a FEG microscope (electron probe size of  $\sim 1$  nm), show that the Yb concentration is higher inside the defects than in the NaCl-type matrix. A possible explanation of the nature of the defects could be lamellae of spinel-type structure in the matrix.

The samples with nominal composition  $x = 0.35$  and  $x = 0.45$  present both spinel and NaCl phases, where extended defects are observed along the  $(111)$  of some of the spinel-type crystals (see Fig. 4). They also have a width of  $\sim 0.6$  nm ( $\sim d_{(111)}[\text{spinel}] \sim 2 \times d_{(111)}[\text{NaCl}]$ ). XEDS anal-

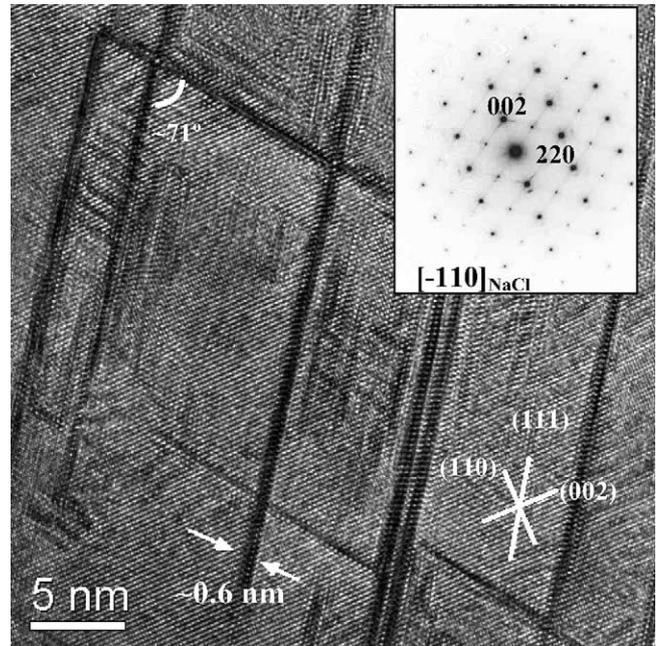


Fig. 3. HRTEM image corresponding to a NaCl-type crystal ( $x = 0.30$  sample), taken along the  $[-110]$  direction. The SAEDP is included as an inset. Note the extended defects in the  $(111)_{\text{NaCl}}$ , showing a heavy dark contrast. The plane traces are also inset, as well as the average defects width and the angle between them.

ysis and energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) images (Fig. 5) indicate that the Yb concentration is higher in the spinel matrix than in the defects. The EFTEM jump-ratio [15] image in Fig. 5a was obtained by

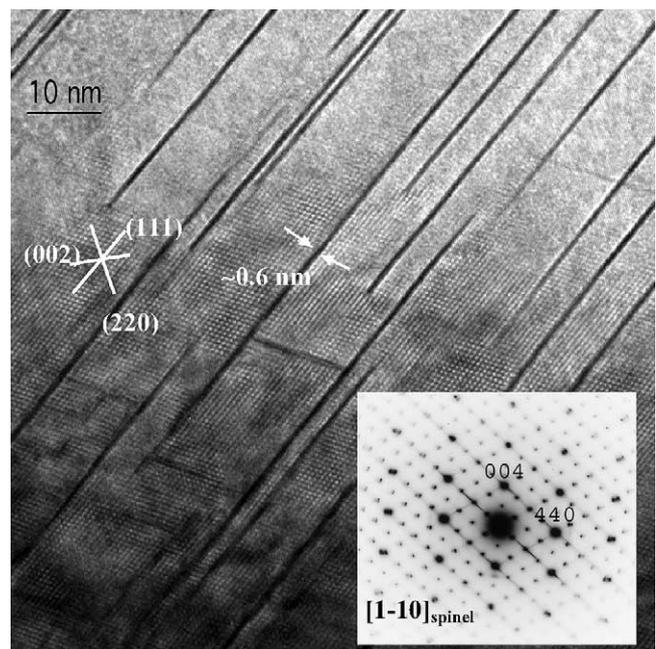


Fig. 4. HRTEM corresponding to a spinel-type crystal ( $x = 0.45$  sample) with extended defects along the  $(111)_{\text{spinel}}$  directions. The corresponding SAEDP is included as an inset, as well as the plane traces and the defects average width.

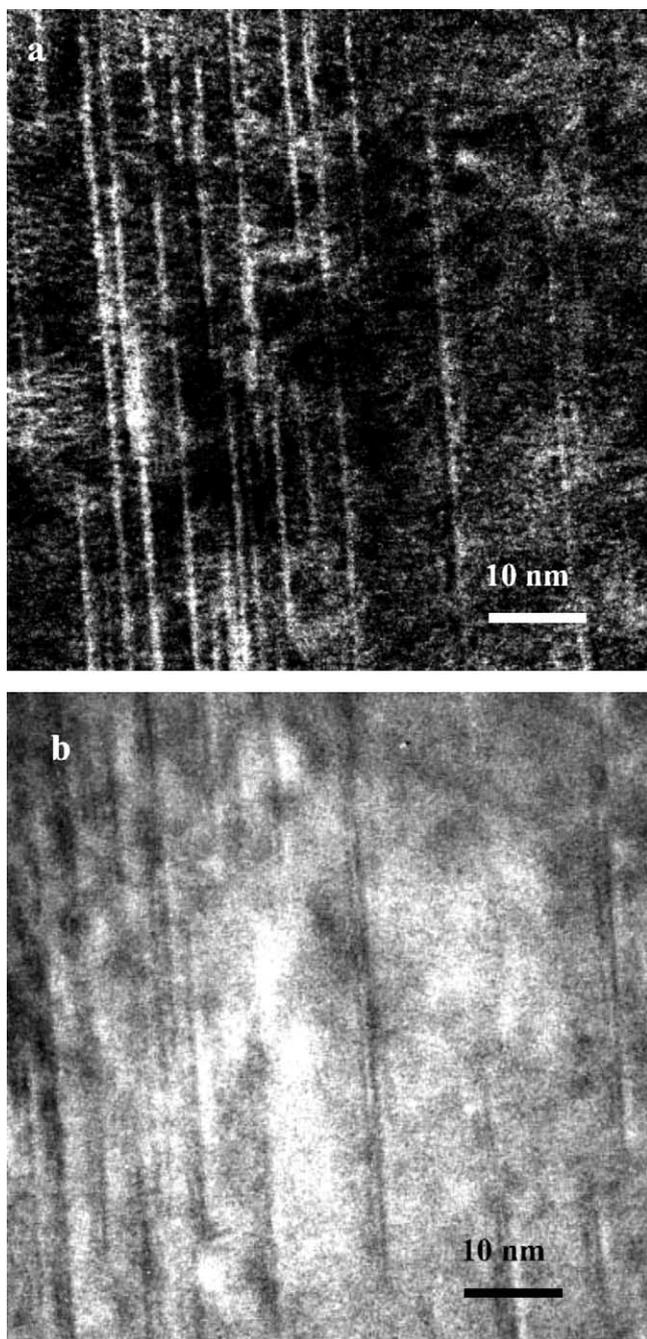


Fig. 5. (a) Mg-L<sub>2,3</sub> EFTEM jump ratio image ( $x = 0.45$  sample). The Mg<sup>2+</sup> concentration is higher in the defects than in the spinel matrix. (b) Yb-N<sub>4,5</sub> EFTEM elemental map of the same crystal. The defects present lower Yb<sup>3+</sup> concentration than the spinel matrix.

dividing the image taken with a 20 kV window selecting the Mg-L<sub>2,3</sub> edge by the image of the pre-edge, using a 20 kV window as well. The bright contrast observed in the defects indicates a higher Mg<sup>2+</sup> concentration inside them. The three-window method [15] could be used with Yb-N<sub>4,5</sub> edge because it is at higher energy-loss than Mg-L<sub>2,3</sub> and its slope is not so steep, so that the power law can be applied to eliminate the background [15]. In that case, the background

is calculated with two pre-edge images and subtracted from the edge image. Then, the final image (Fig. 5b) presents a contrast that is directly related to the Yb<sup>3+</sup> concentration in the crystal, which is lower inside the defects. Thus, these defects could be considered as NaCl-type lamellae with higher Mg<sup>2+</sup> content than the spinel-type matrix. Note the coherence between the spinel structure matrix and the defects in Fig. 4. The NaCl phase crystals have a lower Yb<sup>3+</sup> content than nominal and their SAEDPs show diffuse scattered intensity because of the SRO in the cation sublattice, as in the  $x \leq 0.30$  samples.

The XEDS analyses of the spinel-type crystals show intermediate composition between an NaCl-type phase, Mg<sub>1-x</sub>Yb<sub>(2/3)x</sub>□<sub>(1/3)x</sub>S, with  $x \leq 0.30$  (Mg<sub>0.70</sub>Yb<sub>0.20</sub>□<sub>0.10</sub>S) and MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Mg<sub>0.25</sub>Yb<sub>0.50</sub>S), i.e. they present an intermediate structure between NaCl and spinel, with Mg<sup>2+</sup> in the tetrahedral sites corresponding to spinel and in part of the octahedral sites. The tetrahedral sites (8a) get filled with Mg<sup>2+</sup> as the Yb<sup>3+</sup> concentration is increased. Thus, the octahedral sites in spinel structure (16c and 16d) are randomly occupied by Mg<sup>2+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. The sole occupation of the 16d and 16c sites can result in a NaCl-type structure. Similar behavior has been previously observed in the Mn–Sc–S system by means of XRPD studies [16]. Crystals with both structure types intergrown were also observed with TEM (see Fig. 6). The Fourier transform of each domain in the image shows that  $a_{\text{spinel}} \approx 2a_{\text{NaCl}}$ . The corresponding XEDS analyses confirm that the corresponding compositions of each phase add to the nominal one ( $x = 0.45$ ).

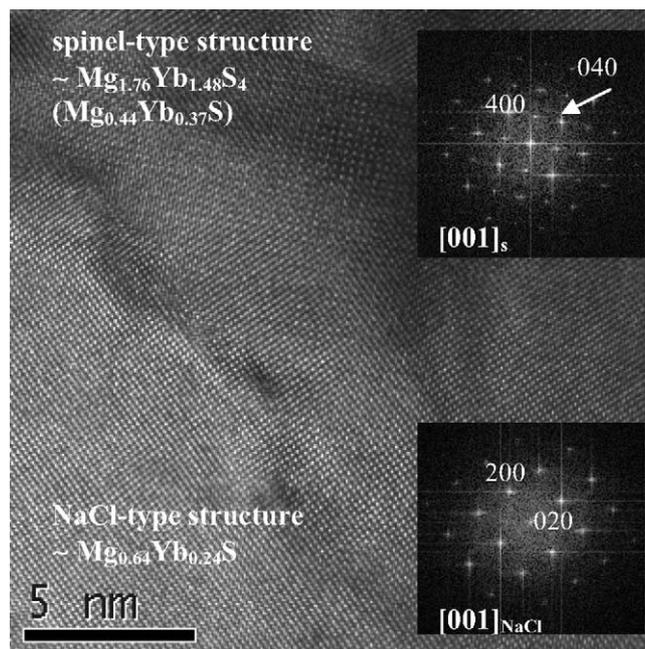
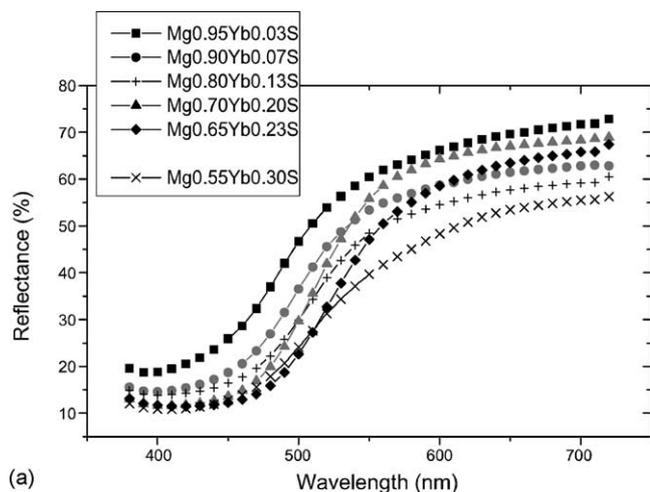
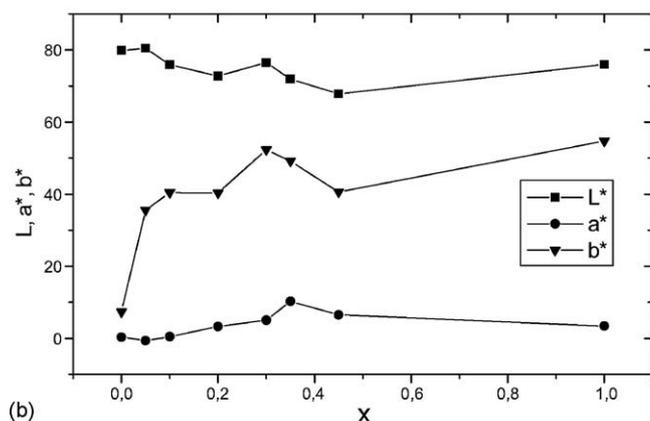


Fig. 6. HRTEM image of a crystal with the NaCl-type and the spinel-type structures intergrown. The corresponding fast Fourier transforms are included as insets. The compositions were measured with XEDS. Observe the dislocation contrast in the boundary between both domains.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Reflectance spectra of the samples. (b)  $L$ - $a^*$ - $b^*$  color coordinates variation. The values of MgS ( $x = 0$ ) and  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  ( $x = 1$ ) have been included for comparison. The best color quality is found in the  $x = 0.30$  sample.

### 3.2. Color characterization

The introduction of  $\text{Yb}^{3+}$  in the MgS matrix gives yellow color to the system. The reflectance spectra of the samples (Fig. 7a) show a strong absorption band under  $\sim 450$  nm. The best color quality, quantified with the  $L$ - $a^*$ - $b^*$  color coordinates (Fig. 7b), is found in the  $x = 0.30$  sample ( $L = 76.47$ ,  $a^* = 5.07$  and  $b^* = 52.35$ ). The high  $L$  coordinate

is indicative of high color brightness. The high and positive  $b^*$  values (yellow–blue coordinate) and the low  $a^*$  values (red–green coordinate) are indicative of relatively high purity and quality of the yellow color. The  $a^*$  value increases with the Yb concentration, giving a slight orange shade to the samples with higher values of  $x$ . The study of the possible applications of these powders, after grinding, in plastics is now in progress.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the CICYT to the project MAT-2000-0753-C02-01.

### References

- [1] G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH, Germany, 1993.
- [2] C.N. Rao, K.P.R. Pisharody, Prog. Solid State Chem. 10 (1976) 207.
- [3] H.F. Franzen, Physical Chemistry of Inorganic Crystalline Solids, Springer, Heidelberg, 1986.
- [4] J. Burdett, J.F. Mitchell, Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 131.
- [5] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, J. Solid State Chem. 89 (1990) 237.
- [6] L.C. Otero-Díaz, in: R. Sáez, P. Caro (Eds.), Rare Earths, Universidad Complutense, Madrid, 1998, p. 67.
- [7] R.L. Withers, L.C. Otero-Díaz, J.G. Thompson, J. Solid State Chem. 111 (1994) 283.
- [8] W.H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2 (1949) 57.
- [9] J.N. Berte, in: H.M. Smith (Ed.), High Performance Pigments, Wiley-VCH, Germany, 2002.
- [10] J. Flahaut, in: K. Gschneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, North Holland, Amsterdam, 1979.
- [11] M. Patrie, J. Flahaut, L. Domange, Rev. Hautes Temp. Réfract 2 (1965) 187.
- [12] Z. El Fadli, P. Lemoine, A. Tomas, F. Bozon-Verduraz, M. Guittard, Mater Res. Bull. 30 (1995) 671.
- [13] M.D. Hernández-Alonso, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Durán, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, J. Alloys Compd. 323–324 (2001) 297.
- [14] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.
- [15] R.F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, 1996.
- [16] A. Tomas, M. Guittard, E. Barthélemy, J. Flahaut, Mater. Res. Bull. 16 (1981) 1213.

## 5- DISCUSIÓN INTEGRADORA

### - Preparación de las muestras

#### a) Productos de partida

Todas las muestras estudiadas en esta memoria fueron preparadas con el mismo método, el cuál ha sido descrito detalladamente en el capítulo 3 (*Técnicas Experimentales*). Se utilizó como reactivo una combinación entre H<sub>2</sub>S (5%) y CS<sub>2</sub> líquido (se emplea una corriente de Ar para arrastrarlo) porque la reacción es termodinámicamente más favorable con CS<sub>2</sub> [1]. Sin embargo, debe controlarse la cantidad del mismo que entra en la reacción porque oscurece las muestras al dejar restos de carbono en las mismas, provocando una peor calidad de color del posible pigmento resultante (caracterizado mediante las coordenadas colorimétricas en cada caso).

Por otro lado, se han utilizado los nitratos de las tierras raras y metales alcalinotérreos correspondientes. Anteriormente se ha indicado que de esta manera se han obtenido sulfuros con mayor calidad de color en general, comparados con los productos obtenidos con precursores con carbono, como acetatos, carbonatos o hidroxycarbonatos. Esto se debe a la ausencia de carbono en su composición, pues quedan restos de este elemento sobre el producto final. En la Tabla 5.1 se ilustra la diferencia entre las coordenadas de color  $L^*-a^*-b^*$  de tres muestras de Ce<sub>10</sub>S<sub>14+x</sub>O<sub>1-x</sub> (fase tipo  $\beta$ ) preparadas a partir de distintos productos de partida.

Producto de Partida	L*	a*	b*
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	42.67	14.12	4.37
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	40.06	5.00	1.44
Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	40.43	4.52	1.43

**Tabla 5.1.** Comparación de las coordenadas de color de 3 muestras de Ce<sub>10</sub>S<sub>14+x</sub>O<sub>1-x</sub> preparadas a partir de diferentes productos de partida.

La calidad del color es superior en el caso de la muestra preparada a partir del nitrato, con valores de coordenadas de color más altos.

En el sistema Ca-Yb-S también puede observarse el efecto del precursor sobre la calidad del color obtenido al comparar las muestras preparadas a partir de los nitratos correspondientes o a partir de otros productos. En la tabla 5.2 se muestran las diferencias entre las coordenadas  $L^*-a^*-b^*$  de dos muestras de composición nominal  $x = 0.10$  y  $x = 0.30$  pertenecientes al sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\text{S}_{(1/3)x}$ , preparadas a partir de los correspondientes nitratos y a partir de hidroxicarbonatos amorfos [2]. Estos cambios en la calidad del color pueden atribuirse de nuevo a la presencia o ausencia de carbono en el producto de partida, pues las fases presentes en las muestras (tipo *NaCl* y superestructura cúbica doble) son iguales en los dos casos para cada composición nominal.

Producto de Partida		$L^*$	$a^*$	$b^*$
$x = 0.10$	Nitratos	62.46	-12.47	7.03
	Hidroxicarbonatos	62.65	-9.37	2.12
$x = 0.30$	Nitratos	60.85	-11.32	21.72
	Hidroxicarbonatos	46.10	-5.84	3.96

**Tabla 5.2.** Comparación de las coordenadas de color entre muestras del sistema Ca-Yb-S preparadas a partir de distintos productos de partida.

### **b) Tiempo y temperatura de la reacción**

La preparación de las muestras en cada sistema se ha realizado en dos etapas, con una molienda del producto entre cada una de ellas. En los sistemas Ca-Yb-S y Mg-Yb-S ( $x < 0.75$ ) se ha empleado la mayor temperatura posible del reactor (1273 K) con el fin de facilitar el proceso de solución sólida en cada caso. Sin embargo, debido a las altas temperaturas empleadas, el tamaño de partícula del producto final es demasiado grande para su posible aplicación directa como pigmento inorgánico, tal como se ha observado en las correspondientes imágenes de SEM. En el sistema Ce-Nd-S-O se empleó la temperatura de 1173 K para no superar el rango de estabilidad de la fase  $\alpha$  de los sesquisulfuros de tierras raras ligeras [2], a pesar de que a bajas concentraciones de  $\text{Nd}^{3+}$  se ha obtenido la fase  $\beta$ .

Al preparar las muestras de *maclado químico* (CT) en el sistema Mg-Yb-S se observó que el producto final obtenido con una relación de partida  $Mg/Yb = 0.50$  era diferente según el procedimiento de síntesis. Se forma la fase CT- $MgYb_2S_4$  junto a la *espinela* normal de la misma estequiometría cuando se realiza la reacción en dos etapas de 1273 K. Al realizar un análisis semi-cuantitativo de XEDS de ambas fases se ha observado que la fase tipo *espinela* presenta exceso de  $Mg^{2+}$  respecto a la estequiometría 1:2:4 y la fase de CT presenta defecto de  $Mg^{2+}$ , tal como se indicó en el capítulo 4.3. Sin embargo, al tratar la misma mezcla inicial de nitratos a una temperatura de 798 K durante 2 horas y, tras enfriamiento y molienda, a 1273 K durante 4 horas más, se obtiene una muestra monofásica de *espinela*  $MgYb_2S_4$ . Al preparar la muestra subiendo la temperatura a 1273 K directamente, la descomposición de los nitratos ( $T \sim 773$  K) y la formación de los sulfuros se produce prácticamente al mismo tiempo y de forma más brusca que en el caso de descomponer antes los nitratos a 798 K. Mediante el primer método descrito, los factores cinéticos y las variaciones locales de la relación entre nitratos de partida son predominantes, permitiendo la formación de dos fases distintas con ligeras diferencias en su composición. En el segundo caso, se forma la fase más estable, en este caso la *espinela*, predominando, posiblemente, los factores termodinámicos a los cinéticos. Por ello, se consiguieron los mejores resultados para la preparación de las fases de CT  $Mg_3Yb_8S_{15}$  y  $Mg_2Yb_6S_{11}$  mediante el segundo método. Estas dos fases están directamente relacionadas con las unidades más simples,  $MgYb_2S_4$  y  $MgYb_4S_7$ , tal como se indicó en el capítulo 4.3, presentando un parámetro  $c$  relativamente grande (mayor dificultad de ordenamiento) por lo que es necesario que no predominen factores cinéticos para que se formen en cantidades mayoritarias.

#### - Química estructural de los sistemas estudiados

Los sistemas estudiados y descritos en esta memoria forman soluciones sólidas entre sesquisulfuros de tierras raras ( $R_2S_3$ ) ( $Ce^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ ) o entre sulfuros de elementos alcalinotérreos ( $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ) y de tierras raras ( $Yb^{3+}$  y  $Nd^{3+}$ ). Su comportamiento y evolución estructural, a medida que varía la composición, es diferente, tal y como se ha expuesto en capítulos anteriores. En el caso del sistema Ce-Nd-S-O -  $(Ce_{1-y}Nd_y)_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ) – la sustitución del  $Ce^{3+}$  por  $Nd^{3+}$  no genera ningún tipo de nuevo orden (a corto o a largo alcance, defectos extensos, etc.) o desorden en la estructura base, tipo  $\beta$  de los compuestos  $R_2S_3$ . Por lo tanto, este sistema puede describirse como una solución sólida

“tradicional” en el que ambos cationes se sitúan totalmente al azar en la estructura debido a sus similares propiedades físicas y químicas.

En el caso de las soluciones sólidas entre sulfuros de elementos alcalinotérreos y de tierras raras se observan interesantes diferencias en su comportamiento estructural, derivadas de la propia naturaleza de los cationes implicados. El CaS puede formar solución sólida tanto con tierras raras ligeras (en este caso,  $\text{Nd}^{3+}$ ) y pesadas (en este caso,  $\text{Yb}^{3+}$ ), debido a que su radio iónico es lo suficientemente grande para permitir que se aloje en coordinación VIII y VI respectivamente [3,4]. Sin embargo, las soluciones sólidas formadas con tierras raras ligeras son pobres en CaS, mientras que aquéllas formadas con tierras raras pesadas son ricas en este componente. En el primer caso, entonces, se mantiene el tipo estructural del compuesto  $\text{R}_2\text{S}_3$ , mientras que en el segundo caso la solución sólida resultante presenta, en principio, el tipo estructural *NaCl* del CaS. El sistema Ca-Nd-S -  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\text{S}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.50$ ) – es pobre en  $\text{Ca}^{2+}$ , cuya máxima concentración observada en las condiciones de síntesis que se han empleado fue de  $y \sim 0.35$ , mientras que en la bibliografía se ha descrito el límite de esta solución sólida en el compuesto estequiométrico  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  [4]. A partir de ese límite se obtiene CaS y  $\text{CaNd}_2\text{S}_4$  en la proporción correspondiente. Tal como se ha descrito en esta memoria, el sistema adopta el tipo estructural  $\gamma\text{-Th}_3\text{P}_4$  al introducir  $\text{Ca}^{2+}$  en el  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ . Además, la sustitución de  $2\text{Nd}^{3+}$  (y una vacante catiónica) por  $3\text{Ca}^{2+}$  no es totalmente al azar en la subred catiónica, al observarse fenómenos de orden a corto alcance en el sistema (intensidad difractada difusa en los diagramas de SAED).

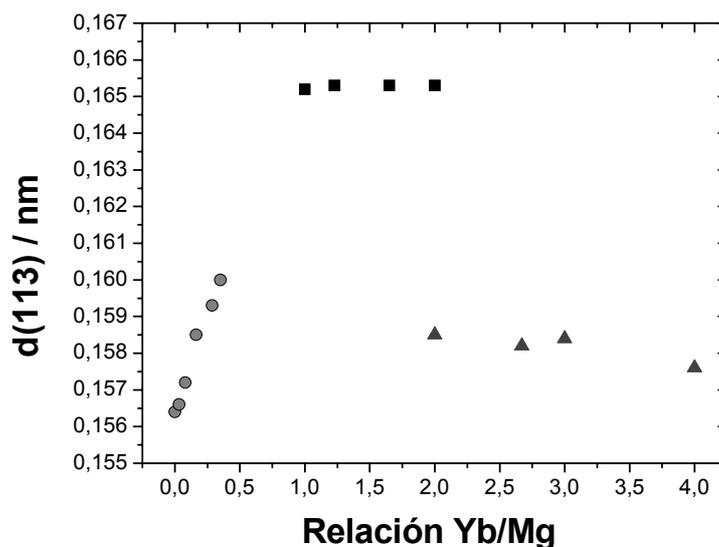
Las soluciones sólidas MS- $\text{R}_2\text{S}_3$  con tierras raras pesadas presentan el tipo estructural *NaCl* y son ricas en el sulfuro del metal alcalinotérreo, a diferencia del caso anterior, con una tierra rara ligera. El comportamiento estructural de los sistemas Mg-Yb-S -  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) - y Ca-Yb-S - formulado como  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) - resulta ser bastante diferente, a pesar de que *a priori* parezcan soluciones sólidas similares en cuanto a la formulación de la composición, pues tanto el MgS como el CaS presentan el tipo estructural *NaCl*. En ambos casos se generan vacantes catiónicas al introducir  $\text{Yb}^{3+}$  en el sistema y la disposición de los cationes y las vacantes no es totalmente al azar, observándose fenómenos de orden a corto alcance (SRO) no descritos previamente en ambos casos. A altas concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$  en el sistema Ca-Yb-S se observa la presencia de una superestructura cúbica, al ordenarse los cationes  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , cuyo parámetro de red es el doble del de la estructura tipo *NaCl*. La intensidad difractada difusa observada en los diagramas de SAED de cristales con estructura tipo *NaCl* se corresponde con una disposición desordenada de *clusters*

de otra estructura, que evolucionan condensando en máximos de difracción definidos, correspondientes a la superestructura cúbica doble. Al aumentar más la concentración de tierra rara, se forma el compuesto estequiométrico  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  [5], de simetría ortorrómbica tipo  $\text{Yb}_3\text{S}_4$  [6]. En el sistema Mg-Yb-S se observan superficies de intensidad difractada difusa con forma definida en los diagramas de SAED, producida por la generación de agregados o *clusters* en la subred catiónica. Al aumentar el contenido de  $\text{Yb}^{3+}$  en la solución sólida se segregan defectos extensos y acaba por aparecer una fase con estructura tipo *espinela* con exceso catiónico, hasta llegar a la composición de la sulfoespinela estequiométrica  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ . A partir de la estequiometría  $\text{AB}_2\text{S}_4$  se observan más diferencias entre los dos sistemas. En el sistema Ca-Yb-S el exceso de  $\text{Yb}^{3+}$  añadido respecto a dicha composición daría lugar al compuesto  $\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$  [4], con estructura tipo *corindón* ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [7], mientras que en el caso del sistema Mg-Yb-S se han observado nuevas fases con estructura de maclado químico a nivel de celda unidad, descritas en la *Publicación 5*. Este distinto comportamiento estructural puede atribuirse a la diferencia de radios iónicos en índice de coordinación VI de los cationes alcalinotérreos [3] –  $\text{Mg}[\text{VI}] = 0.0710 \text{ nm}$  /  $\text{Ca}[\text{VI}] = 0.126 \text{ nm}$ . Sin embargo, cabe esperar que a altas temperaturas ( $T > 1773 \text{ K}$ ) puedan generarse fases de CT en el sistema Ca-Yb-S [4].

El intento de preparar una solución sólida cuaternaria  $(\text{Ca}_{1-z}\text{Mg}_z)_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  con  $x = 0.10$  y un valor nominal de  $z = 0.40$  en las mismas condiciones de síntesis empleadas para las muestras del sistema Ca-Yb-S, produjo 2 fases diferentes, una rica en  $\text{Ca}^{2+}$  ( $z \sim 0.09$ ) y la otra rica en  $\text{Mg}^{2+}$  ( $z \sim 0.93$ ). La baja solubilidad entre ambos elementos alcalinotérreos se debe a su gran diferencia de radios iónicos en índice de coordinación VI, tal como se mencionó anteriormente. De nuevo, el tratamiento a altas temperaturas puede favorecer la formación de esta solución sólida.

#### - Evolución del sistema Mg-Yb-S

Las estructuras descritas en el capítulo 4.3.2 y en la *Publicación 5* de esta memoria derivan del tipo estructural *NaCl*, a partir de la operación de maclado químico a nivel de celda unidad sobre los planos  $\{113\}_{\text{NaCl}}$ . Por lo tanto, la variación del espaciado interplanar  $d(113)_{\text{NaCl}}$  en el sistema Mg-Yb-S ofrece una visión global de la evolución estructural del mismo. En la Figura 5.1 (o Figura 17 de la *Publicación 5*) se representa esta variación con la composición de cada fase, concretamente con la relación Yb/Mg.



**Figura 5.1.** Variación del espaciado interplanar  $d(113)_{NaCl}$  con la relación Yb/Mg en cada fase del sistema Mg-Yb-S. Los círculos y los cuadrados se corresponden con fases con estructuras tipo *NaCl* y tipo *espinela* respectivamente; los triángulos se corresponden con las estructuras de maclado químico a nivel de celda unidad.

En la primera parte de la gráfica se representan los valores correspondientes a las muestras con estructura tipo *NaCl* (ver *Publicación 4*), y se puede comprobar que el valor del espaciado  $d(113)$  aumenta con el contenido de  $Yb^{3+}$ , ya que su radio iónico en índice de coordinación VI es mayor que el del  $Mg^{2+}$ , tal como se ha indicado anteriormente en esta memoria. Además, se generan vacantes catiónicas en el sistema de acuerdo al equilibrio  $3Mg^{2+} \rightarrow 2Yb^{3+} + \square$ . En la solución sólida formulada como  $Mg_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) se forma la fase con estructura *espinela* y composición variable cuando  $x \geq 0.35$ . En la Figura 5.1 se observa un aumento brusco del espaciado  $d(113)_{NaCl}$  en esta estructura, definido como  $\sim 1/2 \times d(113)_{espinela}$ , respecto a los valores anteriores. Esto se debe al mayor contenido de  $Yb^{3+}$  en las fases con estructura tipo *espinela*, junto con el cambio de tipo estructural al ordenarse las vacantes catiónicas. Este valor de  $d(113)_{NaCl}$  permanece prácticamente constante en este tipo estructural debido a que el cambio en el parámetro de red debido a la sustitución de  $Yb^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  y el consiguiente aumento en la concentración de vacantes se compensa con la eliminación de cationes  $Mg^{2+}$  adicionales de posiciones octaédricas al ir pasando a posiciones tetraédricas y con el ordenamiento de vacantes (ver *Publicación 5*).

Se observa una disminución brusca en el valor de  $d(113)_{NaCl}$  al aparecer las fases de CT respecto al de tipo *espinela*, al llegar a Yb/Mg = 2, correspondiente a la estequiometría ideal  $MgYb_2S_4$ . En las fases de CT,  $d(113)_{NaCl}$  se define como  $d(001)_{CT} / n$ , siendo 'n' el número de

planos  $\{113\}_{NaCl}$  totales en la celda unidad, indicando la extensión de los bloques tipo *NaCl* entre planos de macla. En las fases CT descritas en esta memoria,  $n = 8$  para CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>;  $n = 15$  para CT-Mg<sub>3</sub>Yb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>;  $n = 22$  para CT-Mg<sub>2</sub>Yb<sub>6</sub>S<sub>11</sub>;  $n = 7$  para CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. El cambio brusco del valor de  $d(113)_{NaCl}$  indicado se debe a la eliminación de vacantes catiónicas al generarse las fases de CT, compensando la mayor concentración de Yb<sup>3+</sup> en las mismas.

Dentro de las estructuras de CT se puede observar una leve disminución del valor de  $d(113)_{NaCl}$  desde CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hasta CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. Este cambio está relacionado con el incremento relativo del número de planos de composición o de macla en la celda unidad al aumentar la concentración de Yb<sup>3+</sup> que compensa el aumento de los parámetros de red inducidos por la mayor concentración de dicho catión. La fase CT-MgYb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> contiene 2 planos de macla cada 8 planos  $\{113\}_{NaCl}$ , mientras que la fase CT-MgYb<sub>4</sub>S<sub>7</sub> contiene 2 planos de macla cada 7 planos  $\{113\}_{NaCl}$ . La formación de planos de macla implica la eliminación de posiciones catiónicas y la generación de un nuevo entorno de coordinación, en este caso prismas trigonales.

#### - Propiedades de color

Los sulfuros tipo *NaCl* CaS y MgS son sólidos incoloros debido a que no presentan transiciones electrónicas que provoquen absorción (y reflexión) de luz en el rango visible ( $\lambda = 400 - 780$  nm) [8]. La introducción de elementos de tierras raras (Yb<sup>3+</sup>) les confiere color, debido a las transiciones entre los niveles 4f parcialmente ocupados [8]. El color observado y medido mediante espectros de reflectancia difusa es diferente en las dos matrices: color verde en el sistema Ca-Yb-S y color amarillo en el sistema Mg-Yb-S. Los niveles 4f de los iones de tierras raras se encuentran apantallados por niveles electrónicos más externos ( $5s^2 5p^6 6s^2$ ) y sus propiedades ópticas atribuidas a los niveles 4f no se ven prácticamente afectadas por la estructura de la matriz [8,9] a bajas concentraciones de dopante, es decir, cuando se pueden considerar a las tierras raras como iones aislados entre sí. Las diferencias de color entre los dos sistemas dopados con Yb<sup>3+</sup> en esta memoria se debe a que la concentración de tierra rara en ambas soluciones sólidas es alta, y la naturaleza de los iones vecinos (Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>) influye en las propiedades ópticas observadas. Además, hay que tener en cuenta la evolución estructural de cada sistema al aumentar el contenido de Yb<sup>3+</sup>, tema descrito en capítulos anteriores.

El color rojo observado en el sistema Ce-Nd-S-O se debe a transiciones localizadas  $f \rightarrow d$ , tal como ocurre en el sesquisulfuro de tierra rara  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [10] (transiciones electrónicas desde los niveles 4f a la banda de conducción, que consiste principalmente en el estado 5d de la tierra rara). La introducción de Nd<sup>3+</sup> no provocan cambios en la posición de la banda de absorción en los espectros de reflectancia (ver *Publicación 1*), lo cual indica que no hay cambios significativos en las posiciones de los niveles de energía implicados.

En el sistema Ca-Nd-S, se introduce CaS en la matriz del Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. De nuevo, el color observado será producto de las transiciones inter-bandas descritas anteriormente. El sulfuro  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $y = 0$ ) es de color rojo oscuro, mientras que la adición de Ca<sup>2+</sup> ( $y > 0$ ), provoca un cambio a color verde, asociado directamente con la transición estructural desde el tipo  $\alpha$  al tipo  $\gamma$ , ya que el cambio estructural producido provoca variaciones en la disposición energética de las bandas implicadas en el tránsito origen del color.

## REFERENCIAS

- [1] M. Guittard, J. Flahaut, en *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, ed. G. Meyer y L.R. Morss, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1991), 321-352.
- [2] M.D. Hernández-Alonso, A. Gómez-Herrero, A.R. Landa-Cánovas, A. Durán, F. Fernández-Martínez, L.C. Otero-Díaz, *J. Alloys Compd.*, 323-324 (2001) 297-302.
- [3] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.
- [4] J. Flahaut, en *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneider y L. Eyring, vol. 4, North-Holland, Amsterdam (1979), 1-88.
- [5] J.D. Carpenter, S.J. Hwu, *J. Solid State Chem.*, 97 (1992) 332-339.
- [6] L.C. Otero-Díaz, A.R. Landa-Cánovas, B.G. Hyde, *J. Solid State Chem.*, 89 (1990) 237-259.
- [7] B.G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, J. Wiley, New York (1989).
- [8] R. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, Wiley, Chichester (2000), 17.
- [9] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford (2001) 192-196.
- [10] M.A. Perrin, E. Wimmer, *Phys. Rev. B*, 54(4) (1996) 2428-2435.

## 6- RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

En este capítulo se ha incluido un resumen general de los resultados obtenidos. A su vez, se recopilan las conclusiones del trabajo de investigación realizado.

### - Sistema Ce-Nd-S-O

Esta solución sólida se describe como  $[\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y]_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ), y presenta la estructura tipo  $\beta$  de los sesquisulfuros de tierras raras. La introducción de  $\text{Nd}^{3+}$  en el sistema no supone cambios estructurales, tal como se ha observado a partir de estudios mediante TEM y HRTEM (ausencia de defectos extensos o fenómenos de orden a corto alcance). A altas concentraciones de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $y = 0.70$ ) se forma también la fase tipo  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ , lo cual indica el límite de la solución sólida en las condiciones de preparación utilizadas.

El contenido de oxígeno en las muestras preparadas no es constante y disminuye con el aumento de la concentración de  $\text{Nd}^{3+}$ . Por lo tanto, la variación de los parámetros de red de la estructura tetragonal de la fase  $\beta$  (grupo espacial  $I4_1/acd$ ) no es lineal y no sólo depende del tamaño del catión de tierra rara.

El tamaño de partícula medio en este sistema es de  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  y su aspecto es redondeado, encontrándose las partículas aglomeradas. Previamente al estudio de las aplicaciones del sistema como pigmento inorgánico en plásticos se necesita, pues, un proceso de molienda.

El sistema presenta color rojo oscuro, el cual varía ligeramente con la composición de  $\text{Nd}^{3+}$ , tal como se deriva de los valores de las coordenadas de color correspondientes. La calidad de color óptima se produce en la muestra de composición nominal  $y = 0.30$ .

### - Sistema Ca-Nd-S

La solución sólida entre las fases  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  y  $\text{CaS}$  ha sido descrita como  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.50$ ) ( $\square$ : vacante catiónica). El análisis mediante TEM y XRPD indica una transición estructural desde  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  ( $y = 0$ ) hasta la fase  $\gamma$  de los sesquisulfuros de tierras raras ( $y > 0$ ). La necesidad de eliminar vacantes catiónicas en la estructura para mantener la

electro-neutralidad del sistema al añadir  $\text{Ca}^{2+}$  es la principal razón de la estabilización de la fase  $\gamma$  a 1123 K, tratándose de una fase estable a mayor temperatura ( $T > 1473$  K).

La disposición de los cationes y de las vacantes en la estructura de la fase  $\gamma$  no es totalmente al azar, pues se observa intensidad difractada difusa en los diagramas de SAED. Esto suele ir asociado a fenómenos de orden a corto alcance (SRO).

Las muestras con  $y > 0$  presentan color verde, el cual apenas varía con la composición de  $\text{Ca}^{2+}$ . El cambio estructural observado al introducir los cationes alcalinotérreos en el sistema es el responsable del paso de color rojo oscuro cuando  $y = 0$  al color verde de las muestras que contienen  $\text{Ca}^{2+}$ , incluso en bajas proporciones de dicho elemento.

#### - Sistema Ca-Yb-S

Este sistema se describe como  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ). Las muestras presentan la estructura tipo *NaCl* de la matriz CaS, junto con una superestructura cúbica con parámetros cristalinos  $a_s \sim 2a_0$ , la cual contiene mayor concentración de  $\text{Yb}^{3+}$ . Mediante observaciones a través de TEM se ha detectado intensidad difractada difusa débil en los cristales con estructura tipo *NaCl*, que supone el estado precursor a la superestructura cúbica. El origen de la intensidad difusa es la existencia de dominios de superestructura cúbica, que al aumentar de tamaño con el contenido de  $\text{Yb}^{3+}$  en el cristal provocan la aparición de máximos de difracción definidos en las zonas donde se detecta esta intensidad difusa. A partir de imágenes de TEM en *campo oscuro* se ha observado la existencia de dominios de superestructura cúbica dentro de los cristales tipo *NaCl*.

La matriz incolora del CaS adquiere color verde homogéneo al añadir  $\text{Yb}^{3+}$  en el sistema ( $x > 0.10$ ). El tono de verde cambia con la composición de la solución sólida. Las muestras presentan un tamaño de partícula grande, que hace necesaria una molienda antes del estudio de sus aplicaciones como pigmentos en plásticos.

#### - Sistema Mg-Yb-S

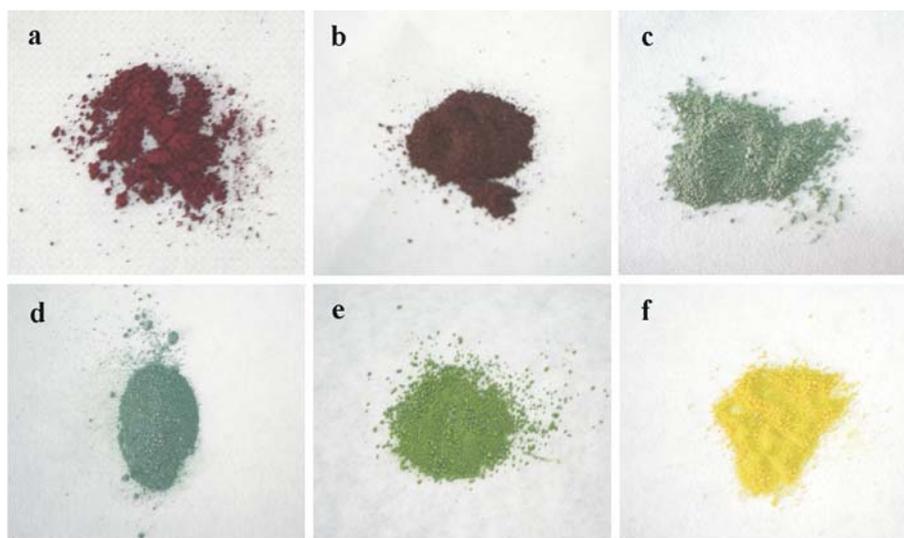
En este sistema se puede diferenciar entre una solución sólida con estructura inicial tipo *NaCl*, formulada como  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) y una serie de fases con estructura de maclado químico a nivel de celda unidad (CT) cuando  $x \geq 0.75$ .

La solución sólida  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) presenta estructura tipo *NaCl*, con intensidad difractada difusa en los diagramas de SAED, hasta una composición nominal de  $x = 0.30$ , a partir de la cual se forma una fase con estructura tipo *espinela* con exceso catiónico con respecto a la *espinela* normal  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ . Esta transición estructural se ha estudiado mediante TEM y espectroscopia EELS, observándose que es una transición continua a través de condensación de agregados tridimensionales de vacantes y cationes (fenómenos de SRO), junto con la posterior segregación de defectos extensos. Estos últimos actúan como sumideros del exceso de cationes o vacantes en el sistema. A partir de la composición nominal  $x = 0.60$  se forma la *espinela* estequiométrica  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  y restos de cristales con estructura tipo *NaCl*.

En el caso de las estructuras tipo CT, se han caracterizado 4 nuevas fases, con las siguientes estequiometrías y simetrías:  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  (simetría ortorrómbica, grupo espacial Cmc),  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  (simetría monoclinica, grupo espacial C2/m),  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  (simetría ortorrómbica, grupo espacial Cmc) y  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  (simetría monoclinica, grupo espacial C2/m). Estas fases dan lugar a una serie homóloga en la que los parámetros de red  $a$  y  $b$  son comunes y el parámetro  $c$  varía de acuerdo al ordenamiento y extensión total de las láminas de maclado. Por otra parte, debido a esta similitud, el desorden estructural sutil a lo largo de  $c$  es frecuente en estas muestras, observándose contraste con distribución desordenada de intercrecimientos entre los diferentes miembros de la serie en las imágenes de HRTEM de los cristales.

En la Figura 6.1 se recogen fotografías de los compuestos preparados. Se ha elegido para cada sistema al compuesto que presentaba las mejores propiedades de color, es decir, los valores más altos de las coordenadas de color  $L^*-a^*-b^*$ .

En general, el empleo de **TEM** y **técnicas asociadas (XEDS, EELS y microdifracción)** ha sido la técnica de trabajo principal en el estudio de cada uno de estos sistemas. En consecuencia, se ha podido obtener información detallada de la microestructura de las muestras en cada sistema, la cual no había sido descrita con anterioridad. La observación de fenómenos de orden a corto alcance en varios de los sistemas estudiados, asociados a intensidad difractada difusa en los diagramas de SAED, es difícil de conseguir mediante experimentos de difracción de Rayos X, pues la interacción de los electrones con la materia es más fuerte. A su vez, la posibilidad de realizar análisis químico (XEDS) y la información complementaria presente en los espectros EELS permite una mejor caracterización estructural.

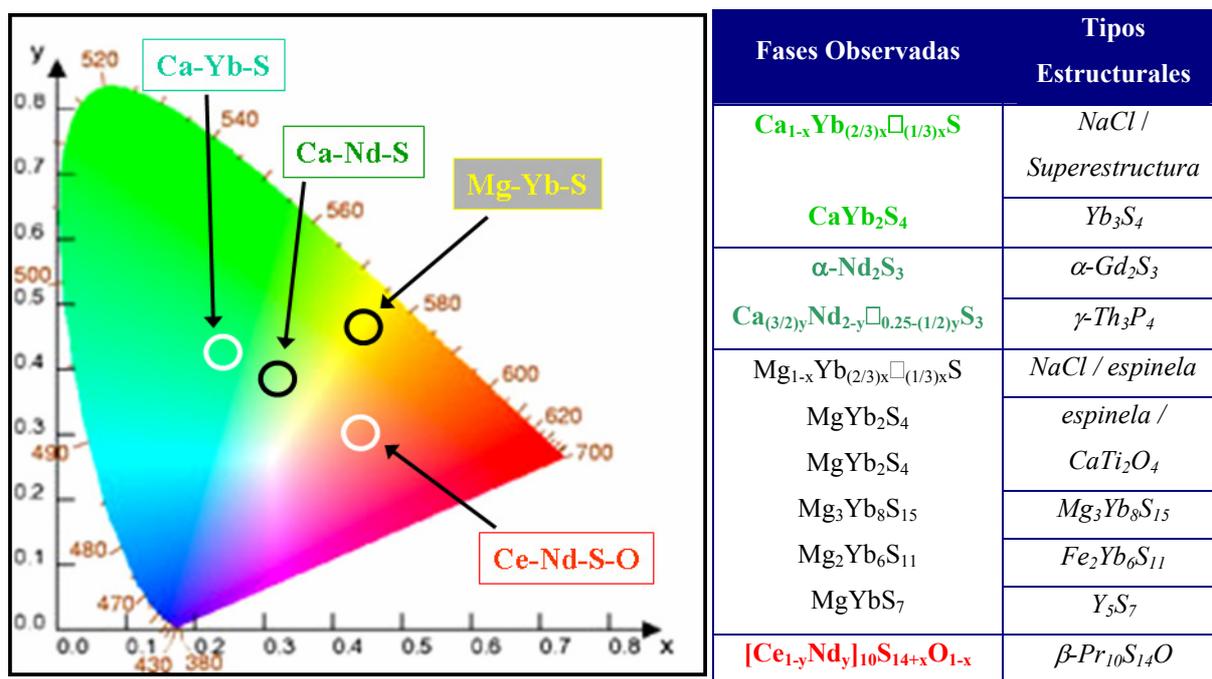


**Figura 6.1.** Imágenes de algunos de los compuestos estudiados en esta memoria: a) muestra con composición nominal  $y = 0.30$  del sistema **Ce-Nd-S-O**; b)  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  ( $y = 0$  en el sistema **Ca-Nd-S**); c) muestra de composición nominal  $y = 0.50$  en el sistema **Ca-Nd-S**; d) muestra con  $x = 0.10$  en el sistema **Ca-Yb-S**; e)  $x = 0.30$  en el sistema **Ca-Yb-S**; f) muestra con  $x = 0.30$  en el sistema **Mg-Yb-S**.

Por otro lado, la información sobre la simetría que se obtiene de los diagramas de microdifracción de electrones (o de diagramas de CBED) ha permitido asignar grupos espaciales en las fases de CT o comprobar el tipo estructural presente en las muestras del sistema Ce-Nd-S-O.

## Conclusiones

- Todos los sistemas estudiados presentan color y son susceptibles de ser utilizados como pigmentos inorgánicos “más ecológicos” en plásticos y pinturas. Las **propiedades de color** de los sistemas tratados en esta memoria pueden resumirse de manera gráfica en el **diagrama de cromaticidad** de la Figura 6.2. De acuerdo a las coordenadas  $x$  e  $y$  obtenidas a partir de los espectros de reflectancia se puede localizar el color de cada muestra sobre el diagrama.



**Figura 6.2.** Diagrama de cromaticidad, donde se recogen las coordenadas  $x$  e  $y$  de cada uno de los sistemas estudiados. En la tabla se incluyen las fases descritas en esta memoria, junto con los tipos estructurales correspondientes.

- La mayor “sensibilidad” de la técnica de TEM (interacción fuerte de los electrones con la materia y obtención de información a tres niveles, espacio real, espacio recíproco y datos de composición química) en el análisis de la microestructura de las soluciones sólidas estudiadas ha permitido la detección de fenómenos de orden a corto alcance (SRO) y a largo alcance, los cuales justifican los cambios de composición de las mismas sin necesidad de recurrir al concepto de defectos puntuales clásicos.

## 6- RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

- La solución sólida del sistema Ce-Nd-S-O presenta un comportamiento estructural más ideal, al no observarse fenómenos de SRO en las condiciones de síntesis empleadas.
- En el sistema Ca-Nd-S se ha estabilizado el tipo estructural  $\gamma$  a 1173 K, al introducir CaS en la matriz de la fase  $\alpha$ -Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.
- En el caso de las soluciones sólidas descritas como  $M_{1-x}Yb_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}S$  (M:Mg, Ca) se ha podido observar distinto comportamiento estructural según el catión alcalinotérreo presente. Cuando M = Ca, el aumento en la concentración de Yb<sup>3+</sup> en el sistema provoca la aparición de dominios de una superestructura doble de la matriz tipo *NaCl*. En cambio, en el caso de que M = Mg, se generan agregados o *clusters* tridimensionales con la disposición catiónica del tipo estructural *espinela* al aumentar la concentración de Yb<sup>3+</sup>.
- En el sistema Mg-Yb-S se ha observado que la transición estructural entre los tipos estructurales *NaCl* y *espinela* se produce a través de la condensación de *clusters* o agregados tridimensionales de cationes y vacantes, junto con la segregación de defectos extensos que actúan como sumideros de cationes y/o vacantes.
- Se han sintetizado y caracterizado cuatro nuevas fases en el sistema Mg-Yb-S, las cuales presentan estructuras derivadas del tipo *NaCl* por la aplicación regular y periódica de la operación cristalográfica de maclado químico a nivel de celda unidad.

## 6- SUMMARY AND SOME CONCLUSIONS

A general summary of the results obtained in this research work and some conclusions are included in this chapter.

### - Ce-Nd-S-O System

This solid solution can be described as  $[\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y]_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  ( $0 \leq y \leq 0.70$ ) ( $0 \leq x \leq 1$ ), and it presents the  $\beta$  structure type of the rare earth sesquisulphides. The introduction of  $\text{Nd}^{3+}$  in the system does not induce structural changes, as it has been observed through TEM and HRTEM studies (absence of extended defects or short-range order phenomena). The  $\alpha$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  phase is formed at high  $\text{Nd}^{3+}$  concentrations ( $y = 0.70$ ) as well, which indicates the limit of the solid solution in the experimental conditions employed in this work.

The oxygen content in the samples is not constant and seems to decrease with the increase of the  $\text{Nd}^{3+}$  concentration. Therefore, the variation of the unit cell parameters of the  $\beta$  phase tetragonal structure (space group  $I4_1/acd$ ) is not linear and does not depend only on the size of the rare earth cation.

The average particle size in this system is  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ , presenting round and agglomerate aspect. Therefore, a grinding process is necessary before the study of the possible applications of the system as possible inorganic pigment in plastics.

The solid solution presents dark red colour, which slightly changes with  $\text{Nd}^{3+}$  concentration, as it can be derived from the value of the corresponding colour coordinates  $L^*a^*b^*$ . The optimum colour quality has been found in the sample with  $y = 0.30$  nominal composition.

### - Ca-Nd-S System

The solid solution between  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  and  $\text{CaS}$  phases has been described in this work as  $\text{Ca}_{(3/2)y}\text{Nd}_{2-y}\square_{0.25-(1/2)y}\text{S}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.50$ ) ( $\square$ : cation vacancy). The analysis with TEM and XRPD indicates a structural transition from  $\alpha$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$  ( $y = 0$ ) to the  $\gamma$ -phase of the rare earth sesquisulphides ( $y > 0$ ). The need to eliminate cation vacancies in the structure to keep the charge balance in the system when adding  $\text{Ca}^{2+}$  is the main reason for the stabilization of the

$\gamma$ -phase at 1123 K, although it is reported to be stable at only at higher temperatures ( $T > 1473$  K).

The distribution of cations and vacancies in the  $\gamma$ -phase structure is not totally at random due to the observation of diffuse scattered intensity in the SAED patterns. This effect is usually associated with SRO phenomena.

The samples with  $y > 0$  present green colour, which does not practically change with  $\text{Ca}^{2+}$  composition. The structural change observed when the alkaline-earth cations are introduced in the system is responsible for the color shift from dark red ( $y = 0$ ) to green in the samples with  $\text{Ca}^{2+}$ , even at low concentrations of this element.

#### - Ca-Yb-S System

This system is described as  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ). The samples present the *NaCl*-type structure of the CaS matrix, together with a cubic superstructure with  $a_s \sim 2a_0$  unit cell parameter, which contains higher  $\text{Yb}^{3+}$  concentration. Weak diffuse scattered intensity has been observed by TEM observations in the crystals with *NaCl*-type structure, which indicated the precursor state to the cubic superstructure. The source of the diffuse intensity is the existence of superstructure domains in the crystals, whose size increases with the  $\text{Yb}^{3+}$  content, provoking the observation of defined diffraction maxima in the areas where this diffuse intensity is detected. Dark-field TEM images show the existence of these cubic superstructure domains in the *NaCl*-type crystals.

The CaS colorless matrix turns to green when  $\text{Yb}^{3+}$  is introduced in the system ( $x > 0.10$ ). The green shade changes with the solid solution composition. The samples present large average particle size. Therefore, a grinding process is necessary before the study of their possible application as inorganic pigments in plastics.

#### - Mg-Yb-S System

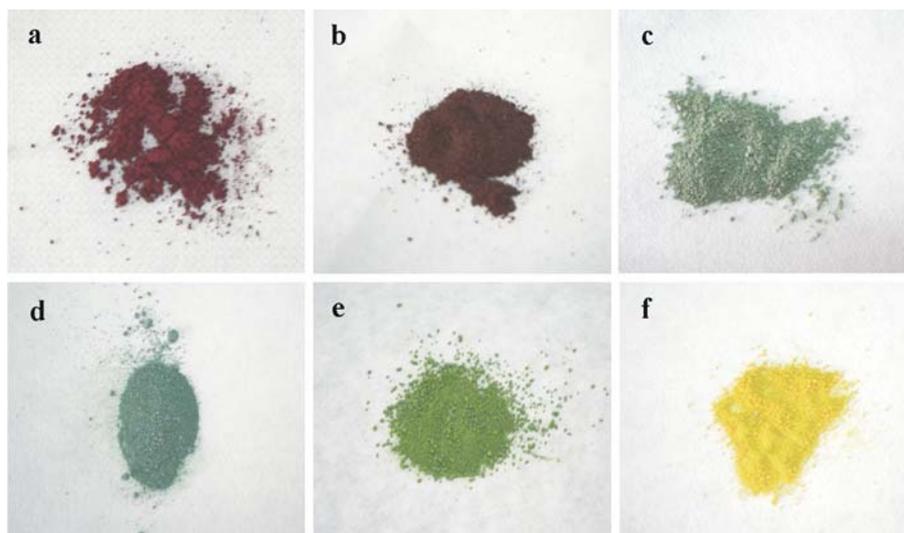
In this case, a solid solution with initial *NaCl*-type average structure, formulated as  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ), and a series of phases with structures that can be described with the crystallographic operation of chemical twinning at the unit cell level, when  $x \geq 0.75$ , have been studied.

The solid solution  $\text{Mg}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) presents *NaCl*-type structure, with diffuse scattered intensity in the SAED patterns, up to nominal composition  $x = 0.30$ , from which a new phase with *spinel* structure is formed with cation excess respect to the normal *sulphospinel*  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$ . This structural transition has been studied with TEM and EEL Spectroscopy, showing that this transition is continuous through the condensation of three-dimensional clusters of vacancies and cations, together with the segregation of extended defects. They behave as repositories for the cations or vacancies excess in the system. From the nominal composition  $x = 0.60$  the stoichiometric *spinel*  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  is formed along with remains of crystals with *NaCl*-type crystals.

In the case of the chemical twinned (CT) structures, four new phases have been characterised with the following stoichiometries and symmetries:  $\text{MgYb}_2\text{S}_4$  (orthorhombic symmetry, space group *Cmcm*),  $\text{Mg}_3\text{Yb}_8\text{S}_{15}$  (monoclinic symmetry, space group *C2/m*),  $\text{Mg}_2\text{Yb}_6\text{S}_{11}$  (orthorhombic symmetry, space group *Cmcm*) y  $\text{MgYb}_4\text{S}_7$  (monoclinic symmetry, space group *C2/m*). This phases are part of an homologous series, in which the *a* and *b* unit cell parameters are similar and the *c* parameter changes according with the ordering and total extension of the twin slabs. Besides, due to these similarities, structural disorder is common along *c* in these samples, since disordered distributions of intergrowths between different members of the series are observed in HRTEM images of the crystals.

In general, **TEM and associated techniques (XEDS, EELS and microdiffraction)** has been the technique mainly employed for the study of the different solid solutions presented in this work. Therefore, detailed information of the samples microstructure has been obtained, which has not been reported previously. The observation of SRO phenomena in several of the studied systems, associated with diffuse scattered intensity in the SAED patterns, is difficult to get with XRPD experiments, as the interaction of the electrons with matter is stronger. Besides, the possibility to perform chemical analysis (XEDS) and the complementary information present in EELS spectra allows a more complete structure characterisation.

Photographs of some of the samples prepared in this work are included in Figure 6.1. The one with best color quality has been chosen for each system, i.e., the sample presenting the highest color coordinates values  $L^*-a^*-b^*$ .

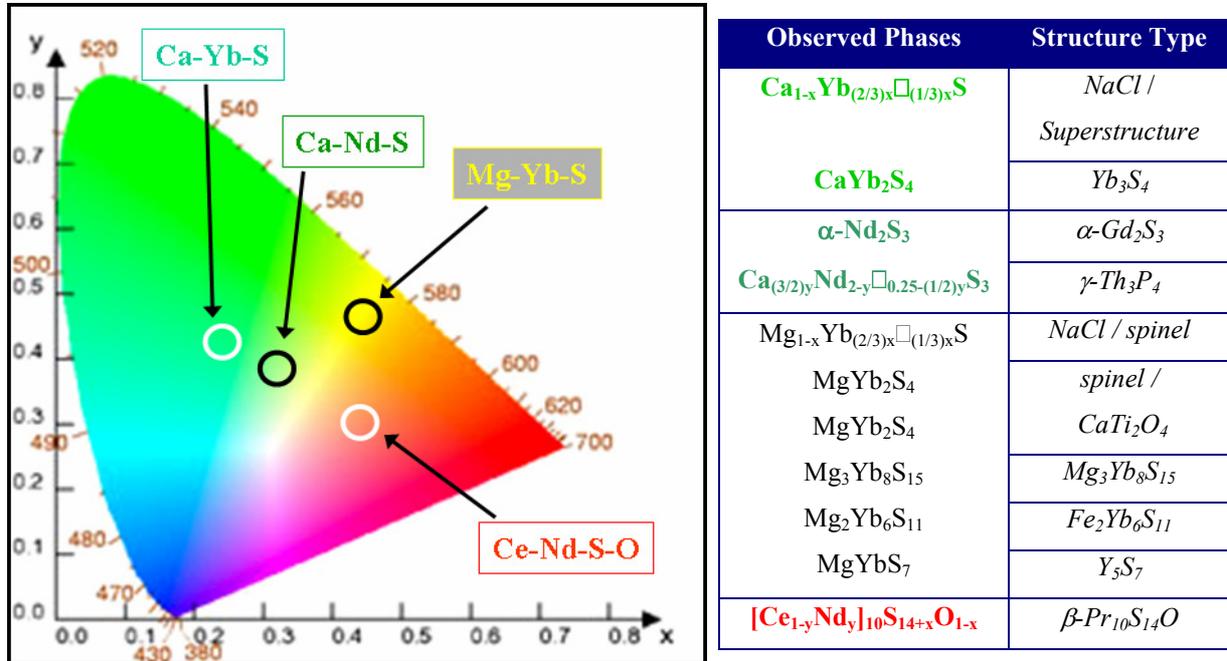


**Figure 6.1.** Images of some of the compounds studied in this research work: a) sample with nominal composition  $y = 0.30$  of the system **Ce-Nd-S-O**; b)  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  ( $y = 0$  in the **Ca-Nd-S** system); c) sample with nominal composition  $y = 0.50$  in the **Ca-Nd-S** system; d) sample with nominal composition  $x = 0.10$  in the **Ca-Yb-S** system; e)  $x = 0.30$  in the **Ca-Yb-S** system; f) sample with  $x = 0.30$  in the **Mg-Yb-S** system.

## Conclusions

- All the studied systems present color and can be considered as possible “more ecological” inorganic pigments in plastics and paints. Their color properties can be graphically summarised in the chromaticity diagram shown in Figure 6.2. According to the  $x$  and  $y$  coordinates obtained from the reflectance spectra the color of each system can be located in the diagram.
- The high “sensitivity” of the TEM technique (strong interaction of the electrons with matter and access to information at three levels, real space, reciprocal space and chemical composition) in the analysis of the studied solid solutions microstructure has allowed the detection of SRO and long-range order phenomena, which can justify the composition variations without the need to employ the concept of classical point defects.

- The solid solution of the Ce-Nd-S-O system presents a more ideal structural behaviour, since no SRO phenomena were detected in the experimental preparation conditions employed.



**Figura 6.2.** Chromaticity diagram in which the  $x$  e  $y$  coordinated of each of the studied systems are included. The different phases described in this work are shown in the table, together with the corresponding structure types.

- The  $\gamma\text{-Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  structure type has been stabilised in the Ca-Nd-S system at 1173 K, with the introduction of CaS in the  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  matrix.
- In the case of the solid solutions described as  $\text{M}_{1-x}\text{Yb}_{(2/3)x}\square_{(1/3)x}\text{S}$  (M: Mg, Ca) different structural characteristics have been observed according to the alkaline-earth cation. When  $\text{M} = \text{Ca}$ , the increase of the  $\text{Yb}^{3+}$  concentration in the system induces the presence of domains of a two-fold superstructure of the *NaCl*-type structure. On the other hand, when  $\text{M} = \text{Mg}$ , three-dimensional clusters are generated, with the cation array of the spinel-type structure, when  $\text{Yb}^{3+}$  concentration is increased.
- In the Mg-Yb-S system, the observed transition between the *NaCl* and *spinel*-type structures is produced through the condensation of three-dimensional clusters of cations

and vacancies, together with the segregation of extended defects that behave as repositories of cations and/or vacancies.

- Four new phases have been prepared and characterised in the Mg-Yb-S system, presenting structures that can be derived from the *NaCl*-type by the regular and periodic application of the crystallographic operation of chemical twinning at the unit cell level.

## 7- APÉNDICE

### ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE ELECTRONES

#### Introducción

La **Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones** (*Electron Energy-Loss Spectroscopy – EELS*) consiste en el análisis de la distribución energética de los electrones que han interactuado inelásticamente con una muestra. A partir de estas colisiones inelásticas puede obtenerse información sobre la estructura electrónica de los átomos presentes en dicha muestra, así como sobre el enlace y la distribución de los átomos vecinos más cercanos.

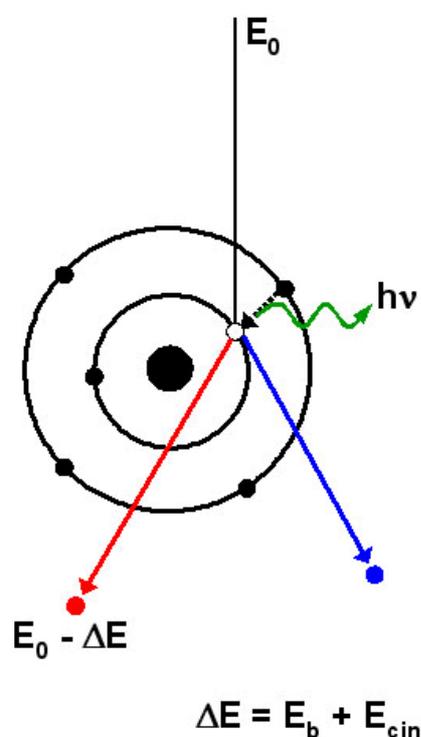
Al acoplar esta técnica espectroscópica a un microscopio electrónico de transmisión (TEM), se crea una nueva forma de Microscopía Electrónica Analítica [1]. Originalmente, la espectroscopia EELS se empleó como técnica complementaria del XEDS, ya que es capaz de detectar elementos ligeros. Sin embargo, debido a la gran cantidad de información presente en un espectro de EELS, la técnica ha ido desarrollándose en los últimos años como una herramienta de investigación importante en el campo de la microscopía electrónica aplicada a la materia condensada.

En este *Apéndice* se pretende ofrecer una visión global sobre los fundamentos de la espectroscopia EELS, cubriendo desde la interacción de los electrones con la materia hasta la información que se puede obtener de un espectro EELS, pasando por la descripción de la instrumentación necesaria y el aspecto de un espectro de EELS típico. Además, también se tratará brevemente la técnica asociada al EELS denominada Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtrado de Energías (*Energy-Filtered TEM – EFTEM*), la cual permite recoger imágenes de mapas químicos de las muestras.

#### Interacción electrón-materia

Cuando los electrones acelerados provenientes del cañón del TEM penetran en un material, interactúan con los átomos que lo forman a través de fuerzas electrostáticas. Como resultado de estas fuerzas, algunos electrones son dispersados, cambiando la dirección de su momento y, en algunas ocasiones, transfieren parte de su energía al espécimen [2]. Si no hay

un intercambio de energía apreciable entre el electrón incidente y la muestra, la dispersión es de carácter elástico. La *dispersión inelástica* se produce como resultado de la interacción del electrón incidente (con energía  $E_0$ ) y los electrones atómicos que rodean a los núcleos de la muestra, implicando un intercambio de energía. Durante este proceso, se produce la excitación de un electrón interno hasta un estado vacío por encima del nivel de Fermi. Para esto se necesita aportar una energía igual o superior a la energía de ligadura ( $E_b$ ). El electrón incidente pierde esa cantidad de energía ( $\Delta E$ ) y es dispersado en un ángulo de  $\sim 10$  mrad (100 kV) [2]. A su vez, un electrón del átomo de la muestra pasa al hueco, desprendiendo radiación de Rayos X. En la Figura A1 se incluye un esquema idealizado de este proceso de excitación de un átomo interno.



**Figura A1.** Esquema del proceso de *dispersión inelástica*. El electrón incidente (en rojo) pierde energía al excitar un electrón interno del átomo de la muestra hasta un nivel vacío por encima del nivel de Fermi (en azul).

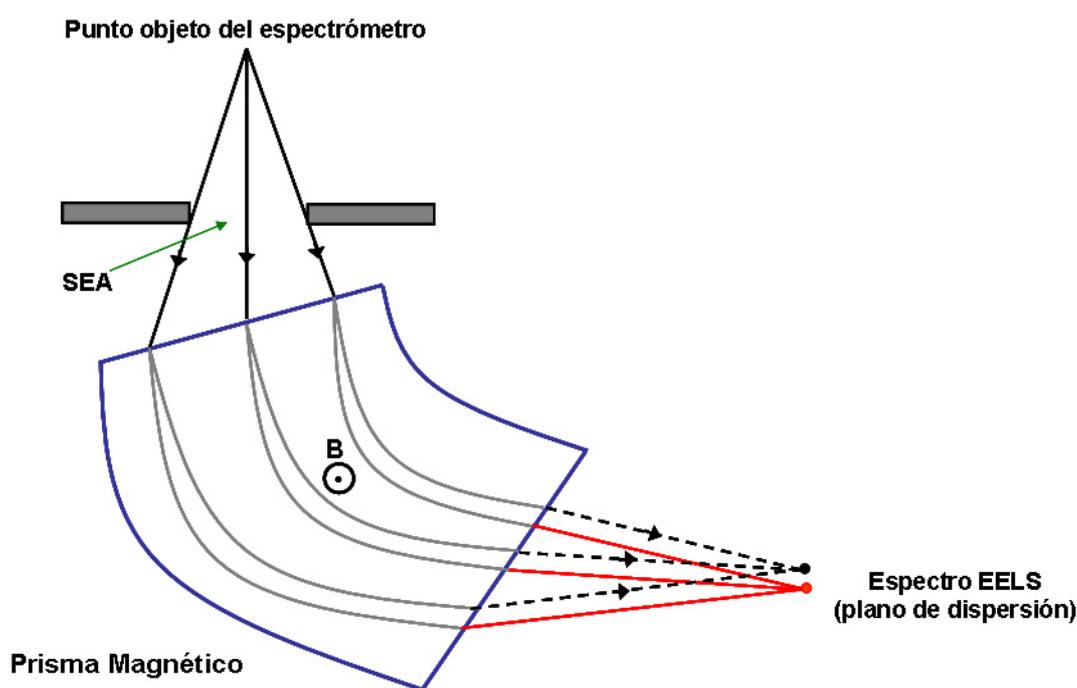
Los electrones atómicos de las capas externas también pueden dar lugar a excitaciones monoeléctricas, a través de transiciones inter-bandas (materiales semiconductores o aislantes) o intra-bandas (materiales con carácter metálico).

Como alternativa al modo de excitación de un solo electrón, la dispersión inelástica en las capas externas puede implicar a varios átomos del sólido. Este efecto colectivo produce

oscilaciones tipo *plasmón*, que toman la forma de una onda longitudinal [2,3]. Además de los plasmones internos se pueden dar también plasmones de superficie, los cuales solamente son apreciables en muestras muy delgadas ( $< 20$  nm de grosor).

### Instrumentación

Para obtener un espectro EELS es necesario separar los electrones que tienen diferente energía a la salida de la muestra. Se utiliza para ello un prisma magnético como espectrómetro. El campo magnético ( $B$ ) aplicado sobre dicho prisma provoca la separación de los electrones de acuerdo a sus distintas velocidades (o energía cinética,  $E_{cin}$ ) [2,4]. Estos electrones se proyectan en el *plano de dispersión*, dando lugar a un espectro EELS. En la Figura A2 se muestra un esquema del proceso de separación de los electrones en el prisma magnético.



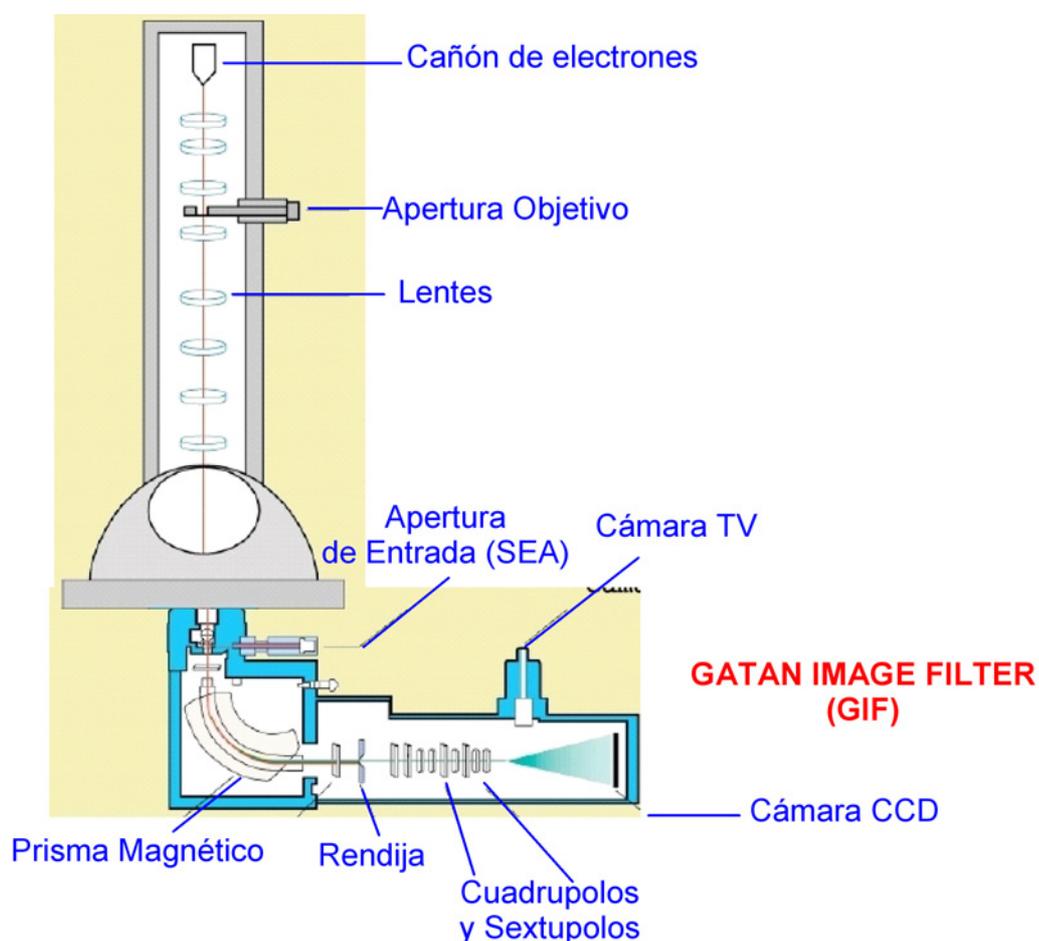
**Figura A2.** Esquema de las propiedades de separación de un prisma magnético. Las líneas rojas representan electrones que no han perdido energía ( $\Delta E=0$ ), mientras que las líneas cortadas representan electrones que han perdido la misma cantidad de energía apreciable al atravesar la muestra (dispersión inelástica).

La forma más simple de realizar experimentos de EELS consiste en la utilización de un TEM convencional equipado con un espectrómetro, el cual se encuentra montado debajo

de la pantalla de observación [5]. Este sistema no precisa de ninguna modificación del microscopio en sí. La compañía GATAN comercializa este tipo de espectrómetros, los cuales serán descritos con mayor detalle más adelante.

Como alternativa, puede incorporarse el espectrómetro en la columna del microscopio, en cuyo caso actuaría también como una lente. Los espectros y las imágenes de EFTEM se recogen directamente en la pantalla del microscopio o en una cámara CCD [4]. Estos espectrómetros son comercializados por la compañía ZEISS, y son conocidos como *Omega Filters*.

En la Figura A3 se puede observar un esquema de un espectrómetro GIF (*Gatan Image Filter*). Tal como se indicó anteriormente, está colocado fuera del propio microscopio. Los electrones que llegan al prisma magnético desde la muestra (a través de la apertura de entrada – *SEA*) son desviados de acuerdo a su energía y, a través de un sistema de lentes, se enfocan en el plano de dispersión para generar un espectro EELS, que consiste en una distribución de cuentas de electrones frente a la pérdida de energía sufrida en la interacción con la muestra.

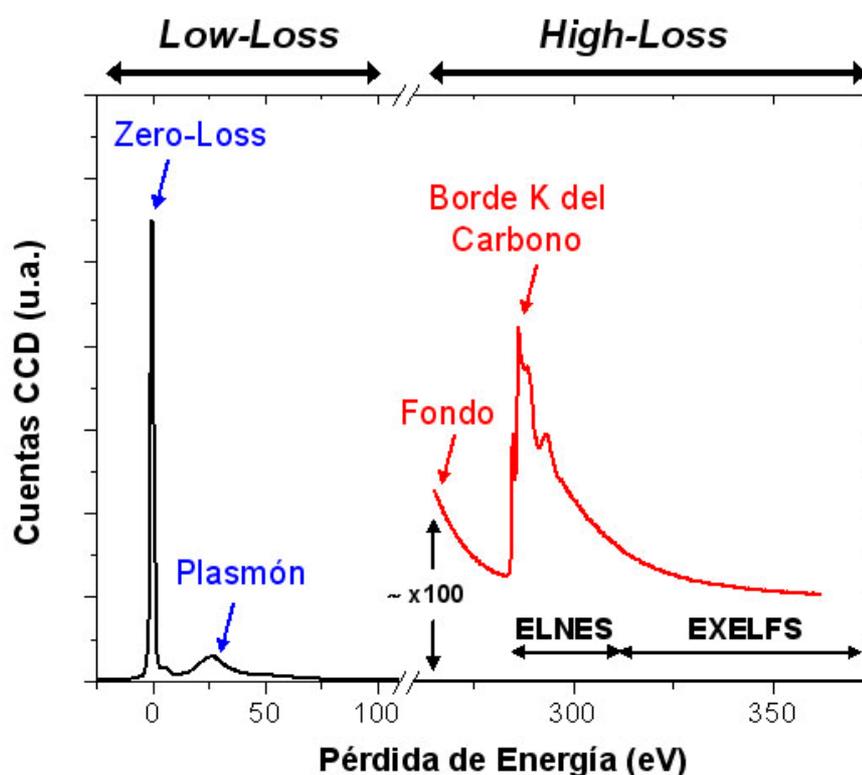


**Figura A3.** Esquema del espectrómetro GIF, acoplado a un TEM.

El espectrómetro GIF permite también la obtención de imágenes filtradas (EFTEM) al seleccionar un rango de  $\Delta E$  con la rendija para formar la imagen correspondiente.

### Espectro EELS

Un espectro EELS muestra la existencia de diferentes procesos de interacción electrón-material, que se ponen de manifiesto por la presencia de distintos máximos de intensidad. En primer lugar, el espectro puede dividirse en dos regiones principales (ver Figura A4): **región de baja pérdida** (*low-loss region*) y **región de alta pérdida** (*high-loss region*) ( $\Delta E > 50-100$  eV).



**Figura A4.** Espectro EELS donde se indican las diferentes regiones y picos característicos. Obsérvese la diferencia de intensidad entre el pico de pérdida cero (*Zero-Loss Peak – ZLP*) y el resto de máximos.

#### - Región de baja pérdida

El primer pico característico que se observa en un espectro EELS es el denominado **pico de pérdida cero** (*Zero-Loss Peak – ZLP*), que es el más intenso a su vez. Consiste en los

electrones dispersados elásticamente, es decir, aquéllos en los que  $\Delta E = 0$ . En realidad, este pico contiene también electrones que han sufrido dispersión inelástica, pero con pérdidas de energía tan bajas ( $\sim 0.02$  eV) [4] que están fuera del poder de resolución del espectrómetro, las cuales surgen de la excitación de fonones. Además, no es posible producir un haz de electrones totalmente monocromático, es decir, el haz tendrá un rango de energía dado alrededor del valor nominal  $E_0$ .

El *ZLP* es muy intenso, dado que la inmensa mayoría de los electrones que interaccionan con la muestra son dispersados elásticamente. A pesar de que su recogida puede llegar a dañar el espectrómetro, resulta necesaria debido a que cierta información del espectro se obtiene a partir de este pico. La resolución de un espectro EELS puede medirse a partir del *ZLP*, pues es la anchura a media altura (FWHM) del mismo [2]. Viene marcada principalmente por la fuente de electrones del TEM (interacciones electrostáticas entre electrones en el filamento: efecto Boersch) [5], dando los microscopios de emisión de campo los mejores valores.

Después del *ZLP*, el segundo proceso más importante en la región de baja pérdida es la generación de *plasmones*. Normalmente, estos picos se observan en el espectro EELS en el rango de pérdida de energía de 5-25 eV. Su origen está en la excitación colectiva de electrones de valencia, dependiendo su energía de la densidad de estos electrones del sólido. Si el electrón incidente es dispersado una sola vez al atravesar la muestra, se observará un solo plasmón en el espectro. Si la muestra es muy gruesa, los electrones serán dispersados varias veces (*plural scattering*), lo cual produciría tantos picos de plasmón como procesos de dispersión.

La posición de los picos de plasmón puede relacionarse con la naturaleza del material estudiado [2,3,6] al comparar con patrones. Además, se han obtenido propiedades físicas a partir de estos picos, como es el caso del módulo de Young, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica en materiales de carbono [7] o mapas de grafitización a partir de imágenes filtradas [8] usando la energía del plasmón.

En la región de baja pérdida también pueden observarse picos asociados a transiciones inter- o intra-bandas. Un electrón del haz incidente puede transferir suficiente energía a un electrón interno y provocar que cambie de orbital [4]. Estos sucesos denominados *interacciones de un solo electrón* producen pérdidas de energía de  $\sim 25$  eV. Las interacciones con orbitales moleculares como los tipo  $\pi$  producen picos característicos en esta región del espectro.

En definitiva, es importante recoger siempre la región de baja pérdida del espectro EELS, pues a partir de ella se puede calcular el grosor del cristal observado y eliminar los fenómenos de dispersión múltiple mediante la deconvolución de los bordes de ionización de la región de alta pérdida con la región de baja pérdida [2,3].

#### - **Región de alta pérdida**

La región de alta pérdida del espectro EELS ( $\Delta E > 50-100$  eV) contiene información de las interacciones inelásticas de los electrones incidentes con los electrones internos de la muestra (*core-shells*). Las pérdidas de energía por ionización de electrones internos son características de la naturaleza del átomo de la muestra, por lo que la señal es una fuente directa de información elemental. Estas interacciones generan ***bordes de ionización*** en el espectro EELS, tal como se puede observar en la Figura A4, los cuales se suceden sobre un fondo rápidamente decreciente. La nomenclatura utilizada para los bordes de ionización es similar a la de los picos de XEDS [2,4]. Por ejemplo, los bordes K proceden de electrones del estado 1s, los bordes L<sub>1</sub> proceden de electrones del estado 2s y los electrones 2p generan bordes L<sub>2</sub> o L<sub>3</sub>. La intensidad de los bordes de ionización es muy baja comparada con los picos de la zona de baja pérdida, la cual se hace aún menor al aumentar la pérdida de energía.

La estructura fina de los bordes de ionización a partir del principio del borde (*edge onset* –  $E_c$ ) ofrece una gran cantidad de información sobre la muestra. Puede dividirse en dos tipos: **ELNES** (*Energy-Loss Near Edge Structure*) y **EXELFS** (*Extended Energy-Loss Fine Structure*). Ambos tipos de estructura fina se producen porque en el proceso de ionización el electrón incidente puede impartir una cantidad de energía superior a la energía crítica de ionización ( $E_c$ ) al electrón interno. Todo exceso de energía que posea el electrón interno puede imaginarse como una onda procedente del átomo ionizado.

#### **a- ELNES**

Comprende las oscilaciones de intensidad dentro de un rango de 30 eV desde el principio del borde correspondiente. Cuando el exceso de energía aportado en el proceso de dispersión inelástica es de pocos eV mayor que  $E_c$ , la onda sufre procesos de dispersión múltiple con los átomos vecinos [2], los cuales son responsables de la estructura del ELNES.

Este tipo de estructura fina es una sonda de la ***densidad local de estados*** (DOS) de la muestra estudiada [2,4]. Al ser muy sensible a los cambios en el enlace o estado de valencia

del átomo, la estructura del ELNES ofrece información sobre el estado de coordinación del átomo ionizado y del tipo de enlace que presenta. También puede obtenerse información directa del estado de oxidación de los metales de transición, a partir de la intensidad de las *white lines* del borde  $L_{2,3}$  [9,10].

### **b- EXELFS**

Si el átomo excitado no llega a un estado vacío, el exceso de energía respecto a  $E_c$  también puede entenderse como una onda electrónica que puede ser difractada por los átomos vecinos de la estructura, dando lugar al EXELFS [4]. Esta interacción no es de dispersión múltiple como en el caso del ELNES, sino de dispersión única (*single scattering*). Por lo tanto, como en cualquier otro fenómeno de difracción, el EXELFS proporciona información estructural sobre la muestra (función de distribución radial). Estas oscilaciones se extienden en el espectro unos cientos de eV, comenzando aproximadamente a unos 30-50 eV del principio del borde [2,4], tal como se indica en la Figura A4. Sin embargo, es difícil obtener experimentalmente las oscilaciones del EXELFS, pues solamente representan el 5% de la intensidad del borde de ionización, por lo que se necesitan espectros con muchas cuentas [11,12].

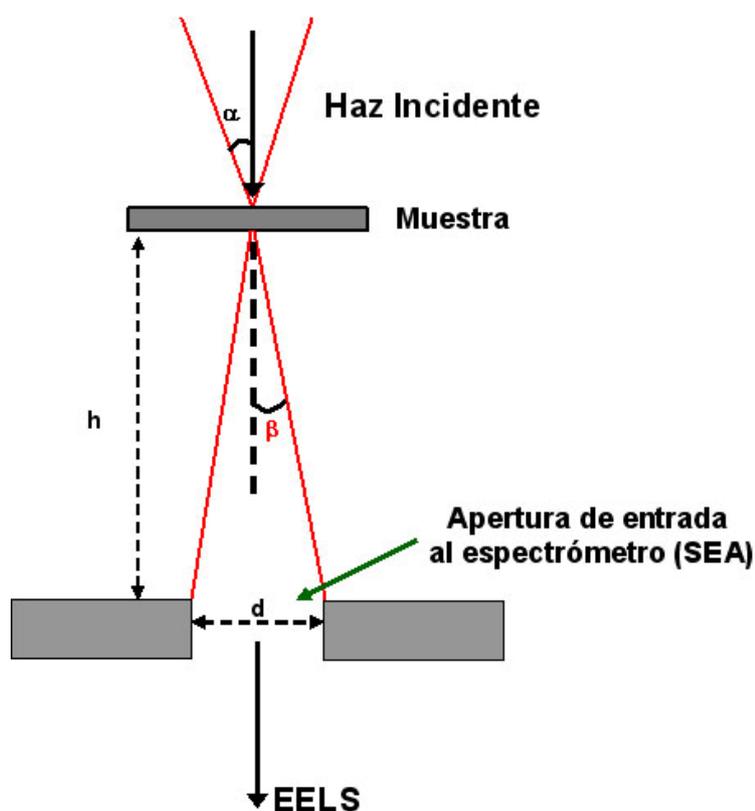
### **Adquisición de espectros EELS**

El punto objeto del espectrómetro, es decir, el origen de la señal que produce el espectro EELS, se sitúa en el plano focal posterior (*back focal plane*) de la lente proyectora del TEM. Uno de las variables más importantes para la cuantificación de espectros EELS es el denominado *semiángulo de recogida del espectrómetro* ( $\beta$ ). En la Figura A5 se muestra un esquema idealizado de la definición de  $\beta$ . Este valor se ve afectado por el modo de operación del microscopio [4]. Teniendo esto en cuenta, hay dos modos básicos de operación para la adquisición de los espectros: modo difracción y modo imagen.

#### **- Modo difracción**

En este caso, se observa un diagrama de difracción de electrones en la pantalla del microscopio, lo cual significa que el punto objeto del espectrómetro en el plano focal de la lente proyectora es una imagen. Por ello, a este modo de operación también se le denomina a

veces *modo de imagen acoplada (image-coupled mode)*. En este caso, el valor de  $\beta$  se puede controlar con los valores de la longitud de cámara del diagrama de difracción y con el diámetro de la SEA [2,4]. Este modo de operación ha sido el utilizado para adquirir los espectros presentados en esta memoria.



**Figura A5.** Diagrama esquemático mostrando la definición del ángulo  $\beta$  ( $d$  = diámetro de la SEA;  $\alpha$  = ángulo de convergencia del haz),

#### - Modo imagen

En este modo de operación se observa una imagen en la pantalla del microscopio, por lo que el punto objeto del espectrómetro en el plano focal de la lente proyectora es un diagrama de difracción de electrones. Por ello, a veces se denomina *modo de difracción acoplada (diffraction-coupled mode)*. En este caso, el valor de  $\beta$  se controla con el tamaño de la lente objetivo del TEM empleada y con el ángulo convergencia del haz de electrones ( $\alpha$ ) [2]. Si no se emplea ninguna apertura objetivo, el valor de  $\beta$ , será muy grande ( $> 100$  mrad) y no necesita calcularse de forma precisa [4].

## EFTEM

El empleo de un espectrómetro GIF permite la obtención de imágenes y de diagramas de difracción a partir de un rango de pérdidas de energía, seleccionado mediante la rendija del espectrómetro (ver Figura A3). Esta técnica recibe el nombre de EFTEM (*Energy-Filtered TEM*) [2,3] tal como se indicó anteriormente. De esta forma pueden obtenerse imágenes filtradas con mayor contraste, mapas elementales (o químicos) y mapas de otras propiedades que pueden medirse mediante EELS (grosor, tipo de enlace, etc.) dependiendo de la parte del espectro seleccionada para generar la imagen.

El proceso de obtención de una imagen filtrada (o un diagrama de difracción filtrado) sigue los siguientes pasos:

- En primer lugar se forma una imagen o un diagrama de difracción (DP) sin filtrar.
- A continuación, se obtiene el espectro EELS correspondiente.
- Se selecciona la parte del espectro con la que se pretende obtener la imagen (o DP) con la rendija del GIF, cuya anchura puede variarse (se selecciona, pues, el rango de pérdida de energía en eV).
- Se forma la imagen o el DP a partir de la zona del espectro seleccionada.
- Detección en la cámara CCD del resultado final.

La técnica de EFTEM tiene numerosas aplicaciones, las cuales se revisan a continuación de forma más detallada.

### - **Imágenes de Pérdida Cero**

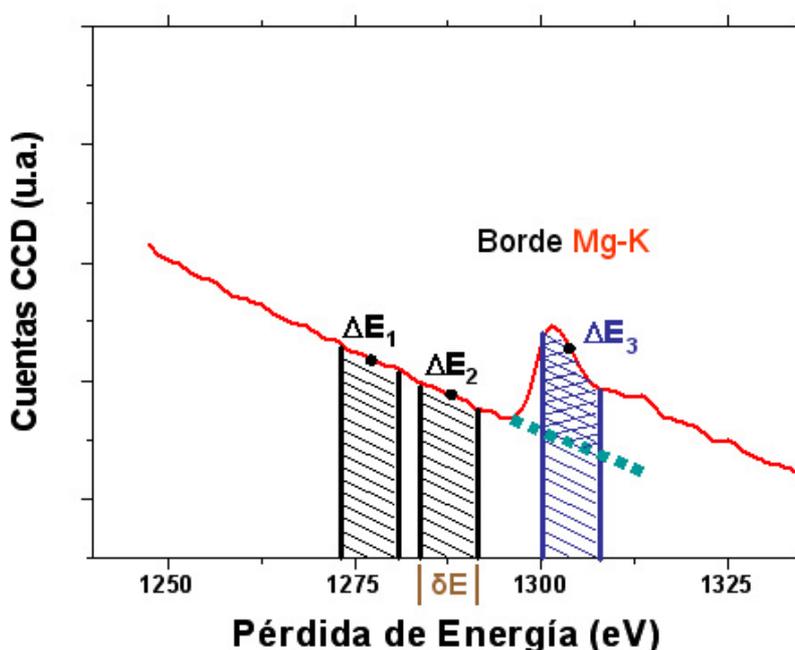
Este tipo de imágenes (o DP) se obtienen seleccionando el ZLP en el espectro correspondiente. De esta forma la imagen estará formada solamente por los electrones dispersados elásticamente por la muestra. El resultado final es una imagen con mayor contraste y resolución que la no filtrada, pues los electrones dispersados inelásticamente degradan la calidad de la imagen debido a la aberración cromática de la lente objetivo del microscopio electrónico [2]. Las principales aplicaciones de este tipo de imágenes están en el campo de la biología, debido a que las imágenes de microscopía electrónica de muestras orgánicas tienen bajo contraste. En el caso de los DP, la eliminación de los electrones dispersados inelásticamente facilita el análisis cuantitativo de los mismos, ya sea para la obtención de funciones de distribución radial o para el estudio de diagramas de CBED [2].

- **Mapas elementales (o químicos)**

Se pueden obtener imágenes de la distribución de uno o varios elementos diferentes en una muestra mediante la técnica de EFTEM, al seleccionar para generar la imagen los bordes de ionización (*core-loss images*). Hay dos formas de recoger imágenes de este tipo:

a- **Método de las 3 ventanas:**

En este método se determina el fondo del espectro mediante 2 imágenes anteriores al borde en cuestión, y se sustrae a continuación de una tercera imagen del mismo borde. Se seleccionan las zonas para realizar las 3 imágenes mediante ventanas (posición de la rendija del espectrómetro, en definitiva) de la misma anchura en eV ( $\delta E$ ) [2,4]. En la Figura A6 se ilustra este método sobre el espectro del borde Mg-K.

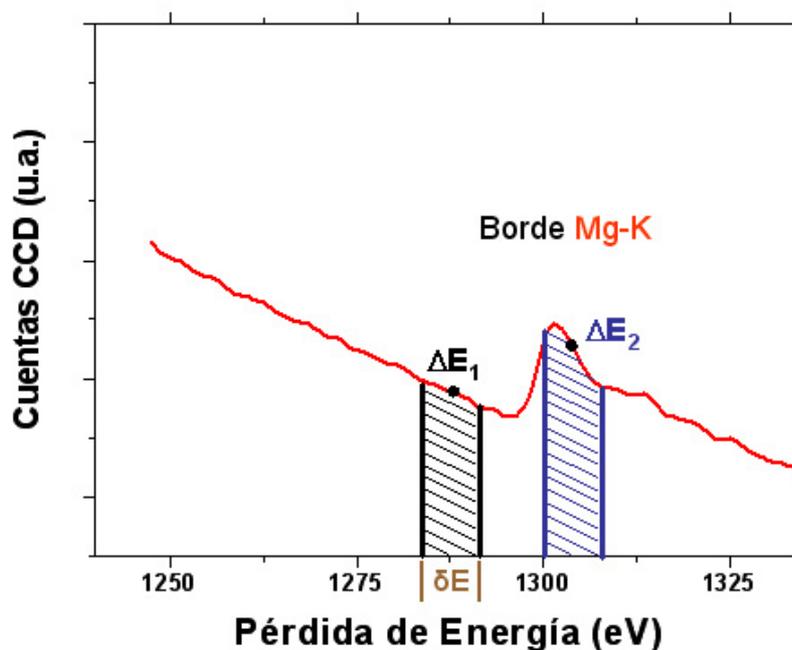


**Figura A6.** Esquema de la posición de las ventanas para obtener un mapa elemental mediante el método de las 3 ventanas. Las ventanas (de anchura en eV de  $\delta E$ ) están centradas en los valores de  $\Delta E$  marcados en cada caso. El fondo se modela mediante las dos imágenes anteriores al borde y se sustrae de la imagen del borde (la línea discontinua verde ilustra la extrapolación del fondo debajo del borde)

Las imágenes obtenidas pueden considerarse mapas elementales (o químicos si se combinan varias imágenes de distinto elementos) cuyas intensidades pueden relacionarse directamente con la concentración del elemento seleccionado [2].

### b- Imágenes “*jump-ratio*”

En este método se recoge una imagen del borde y una anterior al borde con el mismo tamaño de ventana, es decir, con la misma anchura de rendija. A continuación, se divide la imagen del borde por la anterior al borde para obtener un mapa elemental cualitativo, los cuales son muy útiles en el caso de tener fondos difíciles de modelar o bordes de ionización superpuestos. En la Figura A7 se ilustra el método de obtención de imágenes “*jump-ratio*”.



**Figura A7.** Esquema del método de obtención de imágenes EFTEM “*jump-ratio*”.

En la *Publicación 4* de esta memoria se presenta un mapa elemental del Yb y una imagen “*jump-ratio*” de Mg, que pueden entenderse mejor tras la breve descripción de la técnica de EFTEM en este apéndice.

**Resumen de la información disponible en un espectro EELS**

Tal como se ha expuesto brevemente en este *Apéndice*, la espectroscopia EELS permite obtener más información que el simple análisis químico de elementos ligeros, complementario a la técnica de XEDS. En la Tabla A1 se presenta un resumen de la información que puede llegar a obtenerse de un espectro EELS, sin olvidar que parte de ella necesita extraerse tras un análisis exhaustivo del mismo. Algunas de las aplicaciones incluidas en la tabla no se han descrito en este *Apéndice*, pero se puede obtener información adicional sobre ellas en el libro de Egerton [2] sobre EELS.

<b>Propiedad Determinada</b>	<b>Región del Espectro</b>	<b>Procesado</b>	<b>Usos/Limitaciones</b>
<b>Espesor de la muestra</b>	Espectro completo o región de baja pérdida	Integración de las intensidades	Medida rápida del espesor relativo
<b>Densidad de electrones de valencia</b>	Región de baja pérdida (posición del plasmón)	Ajuste de los picos	Identificación de fases y efectos de aleación
<b>Estados de superficie o interfase</b>	Región de baja pérdida (plasmones de superficie)	Necesidad de modelar la función dieléctrica	Propiedades de superficie
<b>Densidad de Estados (DOS)</b>	Región de baja pérdida	Análisis Kramers-Kronig	Gap de energía / propiedades ópticas
<b>EFTEM (concentración elemental)</b>	Región de alta pérdida	Cuantificación de la concentración	Adecuado para elementos ligeros (limitado a zonas delgadas)
<b>Coordinación local o estado de valencia</b>	Región de alta pérdida – ELNES	Deconvolución y comparación con patrones	Se necesita buena resolución de energía
<b>Densidad de estados vacíos</b>	Región de alta pérdida – ELNES	Deconvolución y modelado de la estructura electrónica	Se necesita buena resolución de energía / efectos del core-hole
<b>Función de distribución Radial</b>	Región de alta pérdida – EXELFS	Procesado de datos igual que en EXAFS*	Requiere alta estadística y gran separación entre bordes
<b>DOS anisotrópica</b>	Región de alta pérdida – ELNES / baja pérdida	Deconvolución y modelado de la estructura electrónica	Necesita el control de $\beta$ y de la orientación de la muestra
<b>DOS específica de posición</b>	Región de alta pérdida – ELNES	Deconvolución y modelado de la estructura electrónica	Control de $\beta$ y de las condiciones de difracción

**Tabla A1.** Resumen de la información disponible en un espectro de EELS y de sus aplicaciones y limitaciones. \*(EXAFS – *Extended Absorption Fine Structure*)

**REFERENCIAS**

- [1] J.J. Hren, J.I. Goldstein, D.C. Joy (eds.), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1979).
- [2] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York (1996).
- [3] L. Reimer (ed), *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin (1995).
- [4] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 4, Plenum Press, New York (1996).
- [5] R.F. Egerton, M. Malac, *J. Electron Spectrosc.*, 143 (2005) 43-50.
- [6] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin (1993).
- [7] L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, *Carbon*, 40 (2002) 767-780.
- [8] H.R. Daniels, R. Brydson, A. Brown, B. Rand, *Ultramicroscopy*, 96 (2003) 547-558.
- [9] D.H. Pearson, C.C. Ahn, B. Fultz, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 8471-8478.
- [10] H. Kurata, C. Colliex, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 2102-2108.
- [11] M. Qian, M. Sarikaya, E.A. Stern, *Ultramicroscopy*, 59 (1995) 137-147.
- [12] M. Sarikaya, M. Qian, E.A. Stern, *Micron*, 27 (1996) 449-466.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

**CBED:** Convergent Beam Electron Diffraction (*Difracción de Electrones de haz Convergente*)

**CS:** Crystallographic Shear (*Cizalladura Cristalográfica*)

**CT:** Chemical Twinning (*Maclado Químico*)

**DP:** Diffraction Pattern (*Diagrama de Difracción*)

**EELS:** Electron Energy-Loss Spectroscopy (*Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones*)

**EFTEM:** Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy (*Microscopía Electrónica de Transmisión con Filtrado de Energías*)

**ELNES:** Energy-Loss Near Edge Structure (*Estructura cerca del Borde de Pérdida de Energía*)

**EXELFS:** Extended Energy-Loss Fine Structure (*Estructura Fina Extendida de Pérdida de Energía*)

**FFT:** Fast-Fourier Transform (*Transformada de Fourier*)

**FOLZ:** First Order Laue Zone (*Zona de Laue de Primer Orden*)

**HOLZ:** High Order Laue Zones (*Zonas de Laue de Alto Orden*)

**HRTEM:** High Resolution Transmission Electron Microscopy (*Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución*)

**SAED:** Selected Area Electron Diffraction (*Difracción de Electrones de Área Seleccionada*)

**SEA:** Spectrometer Entrance Aperture (*Apertura de Entrada del Espectrómetro*)

**SEM:** Scanning Electron Microscopy (*Microscopía Electrónica de Barrido*)

**SRO:** Short-Range Order (*Orden a corto alcance*)

**TEM:** Transmission Electron Microscopy / Transmission Electron Microscope (*Microscopía Electrónica de Transmisión / Microscopio Electrónico de Transmisión*)

**XEDS:** X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (*Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X*)

**XRPD:** X-Ray Powder Diffraction (*Difracción de Rayos X de polvo*)

**ZLP:** Zero-Loss Peak (*Pico de Pérdida Cero*)

**ZOLZ:** Zero Order Laue Zone (*Zona de Laue de orden Cero*)

## LISTADO DE PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS DOCTORAL

- 1- E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, R. Barajas-García, L. C. Otero-Díaz, “*Solid Solutions  $Ln_{10}S_{14+x}O_{1-x}$  ( $Ln$ : Ce, Nd) as Possible Pigments*”, Journal of Alloys and Compounds, 344 (2002) 199-202.
- 2- E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, F. Fernández-Martínez, L. C. Otero-Díaz, “*Síntesis and Characterization of Possible Pigments in the Mg-Yb-S System*”, Journal of Alloys and Compounds, 374 (2004) 197-201.
- 3- E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, R. L. Withers, L. C. Otero-Díaz, “*Order and Disorder in Rocksalt and Spinel Structures in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System*”, Chemistry of Materials, 17 (2005) 3524-3531.
- 4- E. Urones-Garrote, F. Fernández-Martínez, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, “*New Inorganic Pigments in the Ca-Nd-System: Stabilization of  $\gamma$ -Phase*”, Journal of Alloys and Compounds, 2005 (aceptado).
- 5- E. Urones-Garrote, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, “*Electron Microscopy Study of New Chemical Twinned Phases in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System*”, enviado a la revista European Journal of Inorganic Chemistry (2005).
- 6- E. Urones-Garrote, A. R. Landa-Cánovas, R. L. Withers, L. C. Otero-Díaz, “*Analysis of Difuse Scattering Intensity in Rocksalt Structure in the MgS-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*”, en fase de preparación (2005-2006).
- 7- E. Urones-Garrote, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, “*Influence of the precursor in the color properties of some solid solutions based on rare-earth elements*”, en fase de preparación (2005-2006).