



Estudio Por Espectroscopia Raman De Los Modos Vibracionales En Función De La Temperatura Para K_2HPO_4

Micro-Raman Spectroscopy Study For Vibrational Modes Of K_2HPO_4 As Functions Of Temperature

L. C. Zuluaga Escobar ^a, J. E. Sánchez ^a, J. F. Jurado ^{* a}, C. Vargas-Hernández ^a

^a *Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POM), Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Colombia*

Recibido 06.04.10; Aceptado 22.10.11; Publicado en línea 04.10.11.

Resumen

Medidas micro-Raman en el rango de 200-1200 cm^{-1} para K_2HPO_4 policristalino a temperatura ambiente muestran que el ordenamiento vibracional adoptado por el material es térmicamente estable para ciclos de calentamiento desde 60 a 100°C y con tiempos de termalización de; 18,36,54 horas para ciclos de calentamiento-enfriamiento por rampas. En los registros micro-Raman se evidenció una mejor definición de las bandas Raman características de los grupos (PO_3), lo cual está asociado con el mejoramiento en el ordenamiento vibracional, debido a la disminución en la dispersión energética y donde los tiempos de termalización favorecen la coalescencia de los policristales (Precursor). Medidas micro-Raman *in-situ* en función de la temperatura desde 33 a 298 °C con tiempos de termalización de 10min en cada isoterma, muestran la coexistencia de fases en el compuesto, las cuales están asociadas a los nuevos ordenamientos moleculares atribuidos a los cambios adoptados por los grupos PO_3^{4-} por encima de 217°C. En el rango de 800 a 1000 cm^{-1} la evolución de las bandas indica un cambio de simetría de los grupos PO_3^{4-} . Medidas XRD en función de la temperatura (40, 100 y 280°C) muestran que en el material se da un reordenamiento molecular, lo cual está asociado a las ligeras variaciones de los parámetros de red.

Palabras Clave: Sales de fosfato, K_2HPO_4 , micro-Raman, XRD.

Abstract

Micro-Raman measures in 200-1200 cm^{-1} range for K_2HPO_4 polycrystalline at room temperature revealed that the adopted vibrational ordered for material is stable thermally even when it heating from 60 to 100°C for steading times 18,36,54 hours for annealing-quenching cycles by mean ramps. From of the micro-Raman registers also is show an shaped lines of Raman bands characteristic of the PO_3 groups, which is associated with the improvement in the vibrational ordering due at the energetic dispersion decrease and where the thermal time favored the polycrystal coalescence. In the continuous annealing from 33 to 298 °C with thermal time of 10 minutes for each isothermal, revealed that in the compound is presented the coexistence phases. It news molecular ordering are attributed at the changes adopted for 4- PO_3^{4-} groups, above 217°C temperature. In the 800 a 1000 cm^{-1} range the bands evolution indicated 4- a symmetry change of the PO_3^{4-} groups. From XRD measures in temperature function (40, 100 and 280°C) is corroborated that the material is presenting a molecular reordering, associated at the lattice parameters slightly changes.

Keywords: Phosphate salts, K_2HPO_4 , micro-Raman, XRD.

PACS: .

©2011. Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Los compuestos que pertenecen a la familia de potassium dihydrogen phosphate (KDP) hacen parte de la familia isomorfa de sistemas sólidos cristalinos con puentes de hidrógeno, los cuales vislumbran excelentes potenciales tecnológicos, debido a su excelente desempeño como elemento activo en dispositivos: Piezoeléctricos, ferro-eléctricos, electro-ópticos y respuesta óptica no lineal, entre otros [1,2,3].

El KDP es considerado el prototipo y ha sido centro de grandes esfuerzos en investigaciones científicas tanto a nivel básico como aplicado, debido a las posibles transiciones de fase que pueda presentar en la región de alta temperatura (HT), así también como a la posibilidad de presentar procesos de polimerización parcial de los metafosfatos que se dan en la región de alta temperatura, aseveraciones que desde 1974 hasta la fecha aún son centro de controversia [4,5]. En vista de estos antecedentes son muchos las propuestas para definir de forma concluyente los procesos que ocurren por encima de la temperatura ambiente y antes de la fusión para los compuestos pertenecientes a esta familia isomorfa. Por ejemplo, el compuesto K_2HPO_4 pertenece a esta familia isomorfa con la propiedad de biocompatibilidad. Este compuesto cristaliza por debajo de $10^\circ C$ como hexahidratado, mientras que entre 10 y $50^\circ C$ como trihidratado y por encima de los $50^\circ C$ como anhido [6]. A temperatura ambiente el ordenamiento del K_2HPO_4 es ortorrómbico con grupo espacial $Pna2_1$, donde los tres aniones de HPO_4^{2-} cristalográficamente independientes son mantenidos unidos por enlaces O-H-O [7]. Cuando la temperatura se eleva por encima de $180^\circ C$ el material presenta una posible transición de fase. Las propiedades de absorción e intercambio que se dan lugar en el material, lo han hecho interesante. Esto es, en la fase de alta temperatura se presenta un desdoblamiento en iones $P_2O_7^{4-}$, proceso similar a lo que sucede en el material de la Hidroxiapatita, convirtiéndolo en un material bio-compatible a esta temperatura [8]. En vista de estos resultados, hemos decidido estudiar la evolución del ordenamiento cristalino y ordenamiento vibracional en función de la temperatura in-situ de K_2HPO_4 .

2. Procedimiento Experimental

Medidas de difracción de rayos x *in-situ* para 2θ de $20-40$ deg, fueron realizadas al compuesto K_2HPO_4 disponible comercialmente (98 % pureza, marca Panreac y compactado (4Ton.)), con un difractómetro A8 Advance Buker AXS, fuente de radiación Cu- $K\alpha$ ($\lambda=1.504\text{\AA}$), para el rango de temperatura de 40 a $280^\circ C$. Medidas micro-Raman in-situ en función de la temperatura ($30-300^\circ C$) fueron realizadas en un equipo de la marca Horiba Jovin Yvon HR800 de al-

ta re- solución, con línea de excitación de 473 nm y rango espectral de 200 a 1200cm^{-1} .

3. Resultados y Análisis

3.1. Difracción de rayos x

El difractograma de rayos X del compuesto K_2HPO_4 (en polvo) Figura 1, muestra una estructura policristalina con ordenamiento ortorrómbico en correspondencia con la literatura [7]. Los parámetros cristalográficos, fueron calculados a partir del método Equally-Weight [7], y refinados con el programa EXPEGUI (ver cuadro 1). El corrimiento del pico asociado al plano (6 2 0) hacia menor ángulo 2θ , revela que los parámetros de red a, b, c cambian ligeramente cuando el material es calentado *in-situ*, estos cambios infieren que en la celda cristalina ocurre los siguientes cambios dimensionales: un decrecimiento del eje a , un crecimiento del eje b , e invariante el eje c . Pero la simetría de la estructura no cambia, es decir continua siendo ortorrómbica. Este comportamiento es atribuido, a que los enlaces de tipo puente de hidrógeno están en el plano ab , permitiendo una modificación de la distancia interplanar en estas direcciones asociadas. Por lo tanto los resultados permiten concluir, que el material cuando es calentado cerca a la temperatura de fusión no presenta transición de fase estructural.

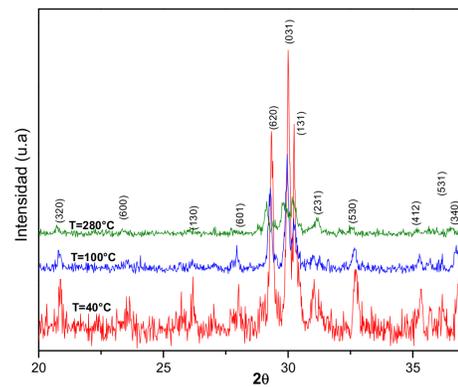


Fig. 1: Difractograma XRD para K_2HPO_4 en función de la temperatura.

Tabla No. 1: Parámetros de red en función de la temperatura para el ordenamiento ortorrómbico del K_2HPO_4

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å³)
40	22.589 ± 0.003	10.310 ± 0.002	5.947 ± 0.001	1385.104 ± 0.268
100	22.567 ± 0.001	10.318 ± 0.003	5.909 ± 0.005	1375.981 ± 1.219
280	22.528 ± 0.012	10.328 ± 0.006	5.916 ± 0.002	1376.513 ± 1.200

3.2. Análisis micro-Raman

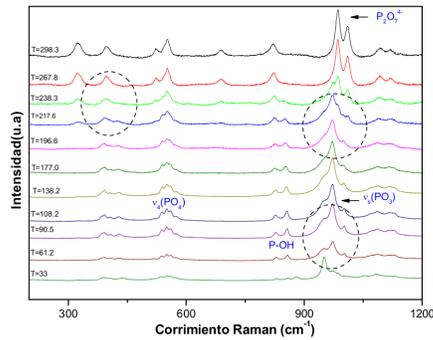


Fig. 2: Espectros micro-Raman en función de la temperatura para el compuesto K_2HPO_4 . Los círculos a trazos indican los cambios en los modos vibracionales para diferentes temperaturas.

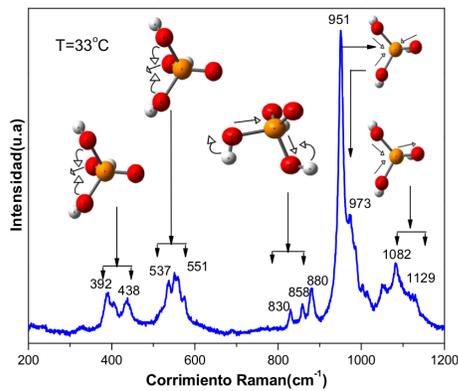


Fig. 3: Espectro micro-Raman a temperatura ambiente del compuesto K_2HPO_4 . Los picos presentes son asociados a modos de vibración de acuerdo a Ref. [8].

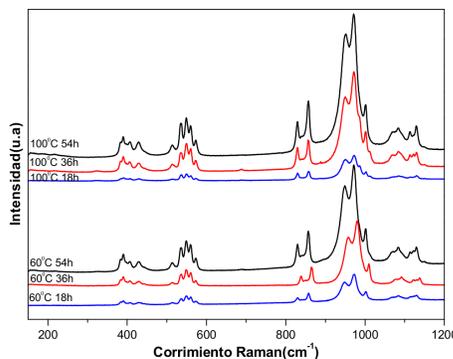


Fig. 4: Espectro micro-Raman de K_2HPO_4 cuando el material es calentado a 60 y 100°C para tiempos de: 0,18, 36, 54 horas, respectivamente

El material K_2HPO_4 compactado es colocado dentro de un micro horno fabricado en nuestro laboratorio. El micro horno es controlado por medio de una curva corriente-voltaje con una punta sensora tipo K y con una sensibilidad de $\pm 0,5$ °C , el cual esta acoplado al sistema de medición micro-Raman, para realizar registros micro-Raman *in-situ* en el rango espectral de 200 a 1200 cm^{-1} . El material es calentado progresivamente a una tasa de (2°C /min) desde la temperatura ambiente hasta 288°C a presión atmosférica, para diferentes isoterma. El tiempo de permanencia en cada isoterma fue aproximadamente de 10 min (ver Figura 2). La respuesta micro-Raman es asociada a los modos ópticos principales y están en correspondencia con la respuesta que presentan estos sistemas isomorfos [8], la posición y el ancho de las bandas se correlacionan con los grupos; PO_4 (392,438,537,551 cm^{-1}) $P-OH$ (830,858,880 cm^{-1}) y PO_3 (951,973,1082, 1129 cm^{-1}), respectivamente, tal como se muestra en la Figura 3. Las bandas localizadas en la región de menor número de onda (<350 cm^{-1}), corresponden a vibraciones traslacionales de la red, mientras que para la región de mayor número de onda las bandas están asociadas a vibraciones internas de los grupos PO_3 . A medida que la temperatura se incrementa los grupos funcionales del material se modifican, en cuanto al modo de vibración y la posición de los mismos y en algunos casos presentan traslape de bandas. La Figura 4 muestra los registros para el K_2HPO_4 con tiempos de termalización de: 18,36,54 h, respectivamente. Los espectros vibracionales permiten sugerir una estabilidad vibracional asociada con los grupos PO_3 , a partir del análisis en el ensanchamiento y corrimiento en el número de onda de las bandas Raman.

Considerando la evolución de algunas de las bandas con respecto al incremento de la temperatura en el material (Figura 2), se puede inferir lo siguiente: Cuando el material es calentado progresivamente, este presenta sensibles modificaciones en el orden vibracional, cuyo cambio se da en forma secuencial. Por ejemplo, al comparar la isoterma de baja temperatura (33°C) con la de alta temperatura (298°C), hay una marcada diferencia entre estos dos registros. Es decir, efectivamente si se ha dado un cambio del ordenamiento, como consecuencia del calentamiento.

La evolución en función de la temperatura de cada una de las bandas reportadas en la Figura 2, indican que para temperaturas por encima de $T=177^\circ C$ se observa un traslape de las bandas alrededor de 400-450 y 600- 650 cm^{-1} , y para la temperatura de 217°C hay una variación en la posición e intensidad de las bandas alrededor de 460-600 y 900-100 cm^{-1} . Estos comportamientos se asocian con el ordenamiento relativo de los iones PO_3 y $P-OH$ que producen el respectivo cambio en los modos normales de vibración. De los resultados se infiere que: efectivamente los modos asociados con las bandas PO_4^{3-} presentan modifica-

ciones significativas en su entorno, es decir, en el material se está activando térmicamente una reorganización de los grupos PO_4^{3-} y $P-OH$, implicando que se están promoviendo el aumento de nuevos grupos vibracionales. Es decir, en el incremento de la temperatura se adquiere la energía necesaria para hacer tránsito de PO_4^{3-} a $P_2O_7^{3-}$ e involucrando los grupos $P-OH$. En esta actividad, se está dando la formación de cadenas de grupos $P_nO_{2n+1}^{3-}$, argumento mínimo para inferir que, en el material se está presentado un proceso de polimerización, que no es instantáneo, sino que es un proceso que comienza desde temperaturas cercanas al ambiente y es activado con la temperatura. Por otro lado, si al material se sostiene en una isoterma por varias horas, el proceso de formación de los grupos $P_2O_7^{3-}$ es interrumpido, es decir la posible polimerización se detiene, aún más si, el tiempo de permanencia es del orden de los minutos el proceso es reversible. Este comportamiento también es observado en el sistema KDP tal como reporta en [9,10,11,12,13]

4. Conclusiones

El comportamiento de las bandas en el K_2HPO_4 en función de la temperatura en los espectros Raman, indican que se está dando en el material la formación de grupos $P_2O_7^{3-}$ que producen el proceso de polimerización asistido mediante el aumento de la temperatura. Este cambio se acentúa a partir de $177^\circ C$, pero la simetría cristalina permanece invariante. Estos resultados, están en concordancia con la tesis sostenida por algunos autores, donde manifiestan la respectiva polimerización del material con el incremento de la temperatura [11].

Referencias

- [1] S. Goma, C.M. Padma, C.K. Mahadenvan, Dielectric parameters of KDP single crystals added with urea, *Materials Lett.*, 60(2006)3701-3705.
- [2] Taylor & Francis, *Ferroelectrics*, vol 71 and 72, Taylor & Francis Group, London (1987).
- [3] Y. Ishibashi, S Ohya and Y. Takagi, A Theory of the Phase transition in ADP, *J. Phys. Soc. of Japan*, 33(1972)1545-1550.
- [4] B. Strukov, I. Shinaidshstein, and A. Onodera, Specific heat behavior in real ferroelectric crystals, *Ferroelectrics*, 363(2008)27-38.
- [5] K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura and H. Motegi, X-Ray Study of High-Temperature Phase Transitions in KH_2PO_4 , *J. Phys. Soc. of Japan*, 39(1975)843-844.
- [6] J. Baran, T. Lis and H. Ratajczak. Structure and Polarized IR Spectra of the $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ Crystals, *J. of molecular Structure*, 195(1989)159-174.
- [7] T. Lis, Isomorphous Crystals: K_2HPO_4 and $K_5Na(HPO_4)_3$, *Acta Cryst. C50* (1994)484-487.
- [8] A. Hadrich, A. Lauti, T. Mhiri, F. Romain. Vibrational behaviour of K_2HPO_4 , $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ and their deuterated derivatives with temperatures, *Vibrational Spectroscopy*, 26 (2001)51-54.
- [9] E. Rapoport, Phase Transformations and Melting in KH_2PO_4 to 40 kbar, *J. Chem. Phys.*, 53(1970)311-315.
- [10] E. Rapoport, J.B. Clark and P.W. Richter, High-pressure phase relations of RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , and KD_2PO_4 , *J. Solid State Chem.*, 24(1978)423-433.
- [11] E. Ortiz, A. Vargas and B.-E. Mellander, On the reported High-temperature phase transition in KH_2PO_4 - Strong evidence of partial polymerization instead of a structural phase transition, *J. Phys. Chem. Solids*, 59(1997)305-309
- [12] B.K. Choi, High temperature phase transitions and thermal decomposition of KH_2PO_4 crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 56(1995)1023-1030.
- [13] B.-K. Choi, High-temperature phase transitions of KH_2PO_4 crystals, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, (1998)s515-s517.