

Caracterización por difracción de rayos-X, análisis térmico y espectroscopía Raman de los cristales mixtos $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$

J. MATA, X. SOLANS Y T. CALVET

Departament de Cristal·lografia, Universitat de Barcelona, 08028-Barcelona, España.

En este trabajo se estudia la preparación y caracterización de las fases de los cristales mixtos de fórmula $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$. La caracterización se ha efectuado por análisis térmico con DSC y ATD, difracción de rayos-X sobre polvo cristalino con temperatura variable, difracción de rayos-X sobre muestra monocristalina a temperatura variable a fin de determinar su estructura cristalina y por espectroscopía Raman a temperatura variable. Se han obtenido dos tipos de fases. Una solución sólida con $0.94 < x < 1$ que presenta los mismos tipos estructurales que el LiKSO_4 , pero según el método de cristalización pueden aparecer nuevas fases que no presenta el LiKSO_4 . El segundo tipo de compuesto tiene por fórmula $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$, el cual presenta una estructura hexagonal con parámetro $a \approx 3 a_{\text{LiKSO}_4}$. Este compuesto tiene por encima de la temperatura ambiente una sola transición a 463K.

Palabras clave: Cerámicas ferroeléctricas. Caracterización estructural. Espectroscopia Raman. Difracción de Rayos-X.

X-ray diffraction, thermal analysis and raman spectroscopy characterization of $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ mixex crystals.

The preparation and characterization of mixed crystals with formula $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ has been carried out. The characterization was by thermal analysis (DSC and ATD), X-ray diffraction on powder and single crystal samples at variable temperature and Raman spectroscopy at variable temperature. Two type of phases have been obtained: A solid solution with $0.94 < x < 1$, with the same phases to those observed in the LiKSO_4 , but new phases, which are not shown by the LiKSO_4 , can be obtained according to the crystallization process. The second type of compounds have the formula $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$, with an hexagonal structure ($a \approx 3 a_{\text{LiKSO}_4}$). This compound have a phase transition at 463K.

Key words: Ferroelectric ceramics. Structural characterization. Raman spectroscopy. X-Ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

El LiKSO_4 presenta una estructura cristalina hexagonal, derivada de la tridimita, con los tetraedros SO_4 y LiO_4 orientados en la dirección [001] y todos ellos en el mismo sentido. El compuesto presenta numerosas transiciones de fases, con algunas de ellas con propiedades ferroeléctricas. Una revisión de la caracterización de este compuesto ha sido efectuada por Solans, Calvet, Martínez-Sarrión, Mestres, Bakkali, Bocanegra, Mata y Herraiz (1) a fin de dilucidar las numerosas contradicciones que se encuentran en la bibliografía. La polarización espontánea de este compuesto es paralela al eje [001] y del tipo iónico.

El LiNH_4SO_4 presenta una estructura rómbica derivada de la tridimita, es pseudo-isoestructural a la del LiKSO_4 con los tetraedros SO_4 y LiO_4 orientados en la dirección [001] de la celda hexagonal, que deriva de la celda rómbica que presenta la estructura, pero difiere del LiKSO_4 en que los tetraedros están orientados en los dos sentidos de la dirección $[001]_{\text{hex}}$. El compuesto presenta también numerosas transiciones de fases y una caracterización de las diferentes fases en el intervalo 298-700K ha sido efectuada por Solans, Mata, Calvet y Font-Bardia (2). La polarización espontánea de este compuesto es perpendicular al eje $[001]_{\text{hex}}$ y del tipo dipolar.

El estudio de soluciones sólidas entre compuestos que presentan diferentes tipos de transiciones ha sido utilizado para determinar la competitividad entre diferentes iones y caracterizar más claramente las causas que provocan éstas. Ello, por ejemplo, ha sido efectuado en los compuestos del tipo A_2BX_4 (3) con estructura del tipo $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Siguiendo esta línea se ha efectuado este trabajo.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y cristalización. LiMSO_4 ($M = \text{K}, \text{NH}_4$) se obtuvo por reacción del M_2SO_4 con $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una solución acuosa a 333K. Detalles de su síntesis y cristalización fueron descritos en (1 y 2). Los cristales mixtos se obtuvieron por reacción en solución acuosa de LiNH_4SO_4 y LiKSO_4 a diferentes proporciones. (Se ha trabajado con 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 y 1:9). La cristalización fue por evaporación lenta a 333K. Todos los cristales obtenidos fueron analizados por ICP (Induced Condensed Plasma) con un analizador Jobin-Yvon y por difracción de rayos-X sobre polvo cristalino con un equipo Siemens D500.

2.2 Análisis térmico. Los análisis térmicos fueron realizados con un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) Perkin-Elmer DSC-7 para procesos de temperaturas inferiores a la temperatura ambiental y con un Análisis Térmico Diferencial (DTA) Netzsch, el cual lleva incorporado una balanza térmica (TG), para procesos a temperaturas superiores a la ambiental. La velocidad de calentamiento fue, usualmente, de 5 K/min.

2.3 Determinación de estructuras cristalinas. El mismo método fue seguido en todas las determinaciones estructurales. Las intensidades fueron recogidas en un difractor Enraf-Nonius CAD4 equipado con un monocromador de grafito. Se utilizó la técnica de rastreo ω - 2θ scan. La anchura del scan fue calculada por la expresión $A + B \tan \theta$, en donde A se define a partir de la mosaicidad que presenta la muestra y B es definido por el tipo de radiación utilizada y se aplica para incrementar la anchura de medida para incorporar la separación producida por el $\text{Mo K}\alpha_1$ - $\text{K}\alpha_2$ splitting.

Los parámetros de la celda se obtuvieron por mínimos cuadrados a partir del centraje automático de 25 reflexiones en el intervalo $12^\circ < \theta < 21^\circ$. Tres intensidades se midieron cada dos horas como control de intensidad y de la orientación del cristal. Una caída de intensidad no fue observada en ninguna muestra.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos utilizando el programa SHELXS (4) y refinadas por mínimos cua-

drados, utilizando la matriz completa, con el programa SHELXL (5). La función minimizada fue $w \sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$, en donde el método de pesaje fue $w = [\sigma^2(I) + (k_1 P)^2 + k_2 P]^{-1}$ y $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. Los valores de k_1 y k_2 fueron también afinados. La quiralidad de la estructura fue definida por el coeficiente de Flack.

2.4 Difracción de polvo cristalino. La difracción de polvo cristalino fue realizada en un equipo Siemens D500, con una cámara Aaton-Par HTK, que permitía variar la temperatura de la muestra. Se utilizó la radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un monocromador secundario. La velocidad de calentamiento o enfriamiento fue de 5 K/min y la muestra fue dejada 10 min a la temperatura de medida a fin de estabilizar el equipo y la muestra. La anchura de paso fue 0.025° , el tiempo de paso fueron 10 seg y los intervalos de 2θ de medida fueron $10 - 80^\circ$. Los parámetros de celda se afinaron con el programa FULLPROF (6).

2.5 Espectroscopia Raman. Espectros de Raman fueron excitados sobre muestras pulverulentas utilizando un espectrómetro Jobin Yvon T64000 y una excitación por medio de un láser de argón. El detector fue un Control Data CDC. Se trabajó con la línea 514.5 nm y la potencia fue seleccionada según la respuesta de cada muestra. Una celda calentadora Mettler FP84 se utilizó para medir el espectro a diferentes temperaturas. La posición, la amplitud a media altura y la intensidad relativa de cada pico fue calculada considerando los picos como una función Lorentziana (La contribución Gaussiana es despreciable).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La preparación de los cristales mixtos presenta varias dificultades: El LiNH_4SO_4 por encima de los 601 K descompone en el momento que funde, ello impide la obtención de los cristales mixtos por fusión. Si se preparan a partir de disolución acuosa, la dificultad está en la diferente solubilidad del LiKSO_4 y del LiNH_4SO_4 , siendo menos soluble el primero. La tercera dificultad son aquellas típicas del método de disolu-

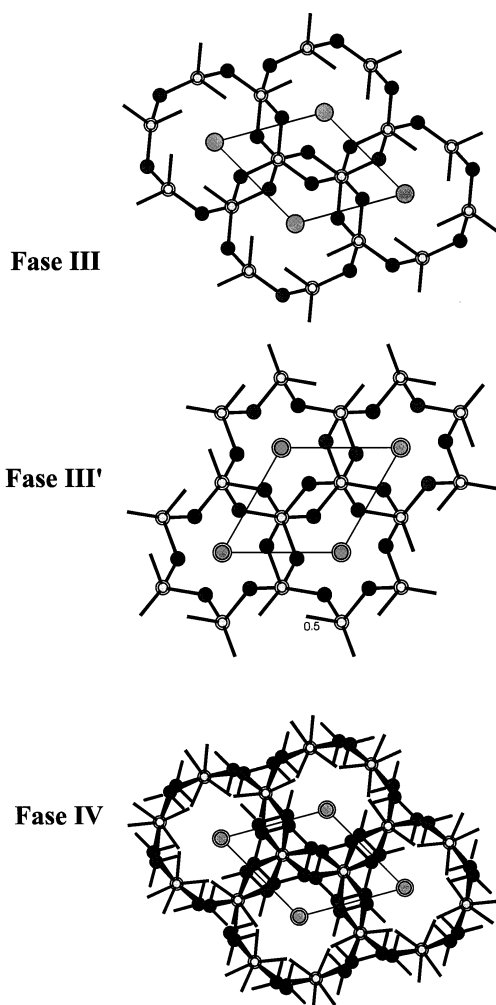


Figura 1 Las diferentes estructuras cristalinas del $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.06}\text{K}_{0.94}\text{SO}_4$

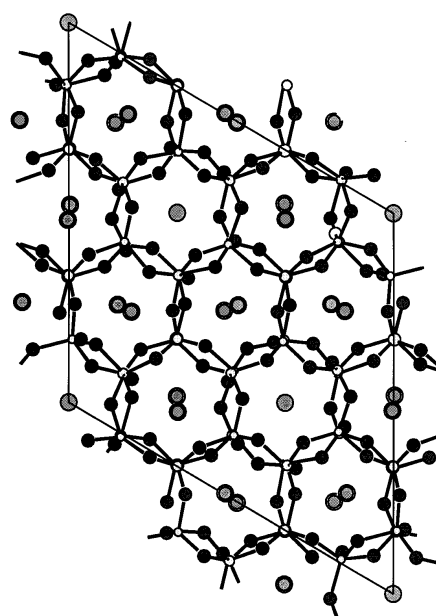


Figura 2 Estructura cristalina a temperatura ambiente del $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$

TABLA I. DATOS CRISTALINOS Y DEL REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.06}\text{K}_{0.94}\text{SO}_4$

	Fase III	Fase III'	Fase IV
Peso de la fórmula	140.73	140.94	139.99
Temperatura (K)	293(1)	293(1)	293(1)
Longitud de onda (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Sistema cristalino	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Grupo espacial	$P6_3$	$P6_3$	$P6_3mc$
a(Å)	5.1370(8)	5.1467(7)	5.152(2)
c(Å)	8.638(7)	8.666(3)	8.642(3)
Volumen(Å ³)	197.41(17)	198.80(8)	198.65(13)
Z, Densidad calculada (Mg/m ³)	2, 2.368	2, 2.355	2, 2.340
Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	1.669	1.668	1.622
F(000)	139	139	139
Dimensiones del cristal (mm)	0.2 x 0.2 x 0.3	0.1 x 0.1 x 0.2	0.1 x 0.1 x 0.3
Intervalo de 2Q en I _{hkl} medidos (°)	4.58 - 29.96	4.57 - 30.02	4.57 - 29.99
Intensidades medidas / únicas	660 / 208		
[R(int) = 0.0256]	1155 / 211		
[R(int) = 0.0758]	1026 / 131		
[R(int) = 0.0153]			
Porcentaje de medidas para 2Q = 29.98	100%	99.5%	
	94.9%		
Datos / parámetros	208 / 24	211 / 24	131 / 24
Goodness-of-fit on F ²	1.319	1.363	1.285
Final R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0366		
wR2 = 0.0926	R1 = 0.0380		
wR2 = 0.1034	R1 = 0.0344		
wR2 = 0.0980			
R índices (Todos los datos)	R1 = 0.0366		
wR2 = 0.0926	R1 = 0.0380		
wR2 = 0.1034	R1 = 0.0344		
wR2 = 0.0980			
Parámetro de estructura absoluta	0.2(2)	-0.1(4)	-0.1(3)
Máximo y min. pico en síntesis de diferencia (e. Å ⁻³)	0.502 y -1.110	0.696 y -0.579	0.494 y -0.481

TABLA II. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN DEL $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.06}\text{K}_{0.94}\text{SO}_4$ Y COMPARACIÓN CON LAS TEMPERATURAS DEL LiKSO_4

LiKSO_4	$\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.06}\text{K}_{0.94}\text{SO}_4$
937	923
707	746
226	225
200	212
186	183

TABLA III. DATOS CRISTALINOS Y DEL REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$

Peso de la fórmula	128.85
Temperatura (K)	293(1)
Longitud de onda (Å)	0.71069
Sistema cristalino	hexagonal
Grupo espacial	$P6_3$
a(Å)	18.188(2)
c(Å)	8.595(15)
Volumen(Å ³)	2460(5)
Z, Densidad calculada (Mg/m ³)	24, 2.088
Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	1.142
F(000)	1528
Dimensiones del cristal (mm)	0.2 x 0.2 x 0.3
Intervalo de 2θ en I _{hkl} medidos (°)	2.24 - 29.98
Intensidades medidas / únicas	7543 / 2472 [R(int) = 0.0152]
Porcentaje de medidas para 2θ = 29.98	97.2%
Datos / parámetros	2421 / 256
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.1043
R índices (Todos los datos)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1045
Parámetro de estructura absoluta	0.00(9)
Máximo y min. Pico en síntesis de diferencia (e. Å ⁻³)	0.778 y -0.378

ción, especialmente los gradientes de concentración en la solución. Todo ello provoca las dificultades de la elaboración del diagrama de fases y a partir de los resultados obtenidos se observa cierta tendencia a cristalizar compuestos con mayor riqueza de K a causa de su menor solubilidad.

3.1 Solución sólida $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ para $x > 0.94$. Siempre que se cristaliza con relaciones de LiKSO_4 : LiNH_4SO_4 igual a 9:1 en la primera cristalización se obtiene esta solución sólida, y las siguientes recristalizaciones de las aguas madres se obtiene directamente el LiKSO_4 . Si la relación es 7:3 se obtiene en todas las recristalizaciones la solución sólida descrita, pero en la primera cristalización se obtiene la fase III' que no se observa en el LiKSO_4 (Figura 1 y Tabla I), en la segunda se obtiene como metastable la fase IV del LiKSO_4 y en las posteriores la fase III del mismo compuesto. Con la relación 5:5 y 3:7 se obtiene como primera cristalización esta solución sólida, mientras que aparecen otras fases en las posteriores recristalizaciones. Para el elemento obtenido más rico en NH_4 se ha efectuado la caracterización térmica del compuesto, presentando las mismas transiciones que el LiKSO_4 (Tabla II).

3.2 La fase $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ para $x < 0.94$. Se ha determinado la estructura cristalina a temperatura ambiente para $x = 0.47$. Ésta es hexagonal como el LiKSO_4 (Figura 4 y Tabla III). Sus parámetros de celda son $a = 18.178 \approx 3 \cdot a_{\text{LiKSO}_4}$ mientras que el parámetro $c = 8.5949 \text{ \AA} \approx c_{\text{LiKSO}_4}$. Al ser la estructura hexagonal indica que los tetraedros SO_4 y LiO_4 no sólo están orientados en la dirección [001] si no también están todos en la misma dirección. El potasio y el amonio ocupan las cavidades dejadas por la red tridimensional de tetraedros, existiendo cavidades exclusivamente ocupadas por el ion K^+ y otras ocupadas aleatoriamente por los iones potasio y amonio.

Si se compara el Raman a temperatura ambiente de esta fase y aquel medido para el LiNH_4SO_4 (Figura 5) se observa que las diferencias más importantes se produce en los modos externos de vibración y en los modos internos $\nu_4^{\text{SO}_4}$ y $\nu_3^{\text{SO}_4}$.

Por análisis térmico y por Raman se ha estudiado el comportamiento térmico del compuesto. Éste presenta una transición a 463 K. La figura 6 muestra los resultados obtenidos a diferentes temperaturas. Se observa que la fase de alta temperatura permanece estable al enfriar la muestra, lo cual sugiere que la transición es de primer orden. Estudios exhaustivos sobre el tiempo de permanencia de la metastabilidad no se han efectuado. El límite que en estos momentos se dispone de información es

de permanencia de la metastabilidad durante 3 horas. La interpretación de los Raman a elevada temperatura presenta la dificultad del incremento del fondo producido por la fluorescencia que da la muestra. A pesar de ello se observa un descenso de los modos externos lo que sugiere una estructura más abierta y menos compacta. Ello viene confirmado por la variación de los modos de vibración del amonio y la aparición de amplios máximos que representan nuevos modos de ν^{SO_4} .

4. CONCLUSIONES

Se han observado dos tipos estructurales de cristales mixtos de fórmula $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x\text{SO}_4$: El primero presenta la misma estructura que el LiKSO_4 a temperatura ambiente, observándose las mismas transiciones estructurales que este. La composición de estos cristales mixtos queda reducida al intervalo $0.94 \leq x \leq 1$. Se pueden presentar algunas fases metastables que no se observan en el LiKSO_4 según las condiciones de crecimiento de los cristales. El segundo presenta una composición entorno $\text{K}:\text{NH}_4 = 1:1$, con una estructura de la misma simetría que el LiKSO_4 , pero con un parámetro a triplicado. El estudio debe de continuar ensayando cristalizaciones con proporciones de LiKSO_4 : LiNH_4SO_4 inferiores a 1:9 a fin de determinar si existen cristales mixtos más ricos en amonio. La proporción viene definida por la mayor solubilidad del LiNH_4SO_4 con respecto al LiKSO_4 .

BIBLIOGRAFÍA

1. X. Solans, T. Calvet, M.L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, A. Bakkali, E. Bocanegra, J. Mata y M. Herraiz. "Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition". *J. of Solid State Chem.*, **147**, in press, 1999.
2. X. Solans, J. Mata, T. Calvet y M. Font-Bardia. "X-Ray Structural Characterization", *Raman and Thermal Analysis of LiNH_4SO_4 Above Room Temperature*. *J. of Physics: Condensed Matter*, **11**, 8995-9007, (1999).
3. C. González-Silgo, X. Solans, y C. Ruiz-Pérez. "Stability of $\text{b-K}_2\text{SO}_4$ Type Structures with Paraelectric-Ferroelectric Transition". *Acta Cryst., B*, in press, 1999 (y referencias en este trabajo).
4. G.M. Sheldrick. SHELX 97. "A computer program for crystal structure determination", University of Göttingen, Alemania, 1997.
5. G.M. Sheldrick. SHELX 97. "A computer program for crystal structure determination" University of Göttingen, Alemania, 1997.
6. J. Rodríguez-Carvajal. FULLPROF, version 3.1c, Laboratoire Leon Brioullin, Paris, Francia, 1996.

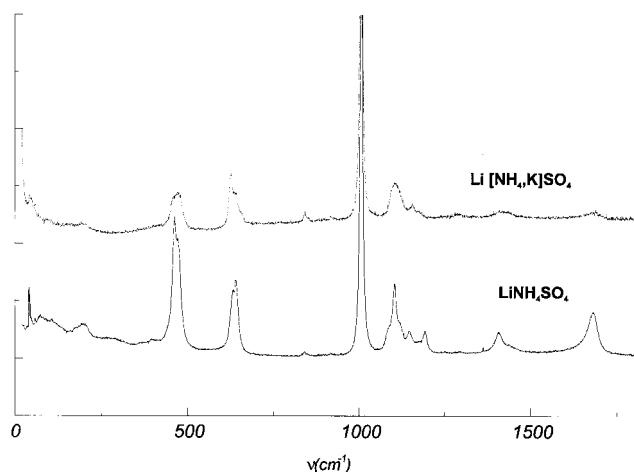


Figura 3 Comparación de los espectros Raman del $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$ y LiNH_4SO_4

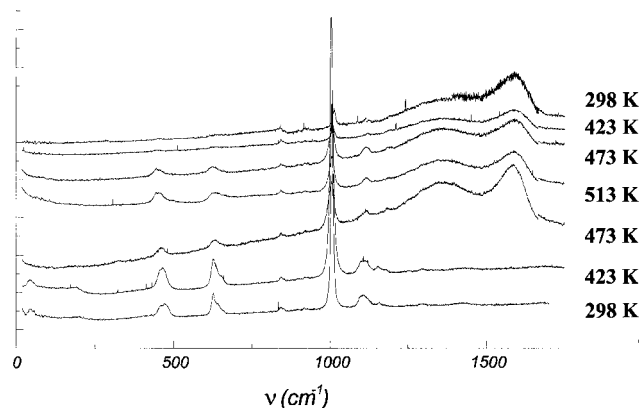


Figura 4 Espectros Raman a diferentes temperaturas del $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.53}\text{K}_{0.47}\text{SO}_4$