SINTERIZACION Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE ESPINELAS DEL TIPO $ZNCR_2O_4$

C. Vargas-Hernández, I. M. Cruz Bernal, J. F. Jurado y O. Almanza Monter

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 533-536

SINTERIZACION Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE ESPINELAS DEL TIPO $ZNCR_2O_4$

C. Vargas-Hernández, I. M. Cruz Bernal, J. F. Jurado y O. Almanza Monter

Departamento de Física y Química, Propiedades Ópticas de Materiales POM, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

** E-mail: cvargash@unal.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se realizó el análisis estructural, vibracional y por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) del compuesto ZnCr2O4, Los oxy-espinelas $ZnCr_2O_4$ tienen importantes aplicaciones, incluido su uso como material magnético, materiales superduros y cerámicas de alta temperatura, así como sensores de presión y húmeda. La sinterización de este tipo de estructuras tipo espinelas se realizo a partir de relaciones estequiométricas definidas de los compuestos binarios Cr_2O_3 y ZnO mediante la técnica de reacción sólida. Después del tercer tratamiento térmico se obtuvo el 98% de la fase espinela con respecto a las fases binarias. Las muestras se caracterizaron usando las técnicas de Difraccion de Rayos X, DRX, para verificar la formación de la fase y la presencia de fases binarias residuales. Mediante la técnica de μ-Raman se monitoreo la presencia del cromo en sitios octaédricos y tetraédricos. El espectro Raman muestra las bandas características alrededor de 350 y 870 cm^{-1} para los modos normales de vibración de los átomos de Cr y Zinc en el medio ambiente tetraédrico y octaédrico respectivo formado por los átomos de oxigeno. Las bandas alrededor de 900 cm^{-1} se asocia posiblemente a vacancias en sitios tetraédricos y octaédricos debido a la interacción entre los átomos de Zn y Cr. Mediante la técnica de EPR, se observa el cambio de espinela normal a inversa a temperaturas alrededor de 213 K, la señal se obtuvo en un campo central alrededor de 3400 gauss y una señal adicional alrededor de 3430 gauss correspondiente a la configuración del cromo en sitios tetraédricos.

Palabras Claves: *$ZnCr_2O_4$, EPR, Microscopía Raman, Espinela.*

Abstract

Structural, vibrational modes and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis for compound ZnCr2O4 are showed in the present work. These materials type are used in technologies applications as humidity sensors and piezoelectric devices. The compound was obtained by mean of solid state reaction technique from binaries ZnO and Cr2O3 precursors. After several (third) thermal treatments the structure of the sample was monitoring used X ray diffraction (XRD), the spinel cubic phase has been indexed within Oh7(Fd3m) spatial group. For 2θ = 40 degree is observated that ZnCr2O4 phase of the spinel normal type was increased 98 % with respect to binaries phases. μ-Raman analysis revealed bands around 350 and 870 cm−1 for ions of Zn and Cr corresponding to vibrational normal modes in tetrahedral and octahedral lattice forming by oxygen atoms.Bands around 900 cm−1 are associated to possible vacancies in the tetrahedral and octahedral sites due to interaction between Zn and Cr ions.The EPR signal for isothermals from 150 to 300 K indicates a transition between inverse spinel to normal spinel type in a central field around 3400 Gauss and additional signal near to 3430 Gauss corresponding to configuration Cr in tetrahedral sites.

Keywords*: $ZnCr_2O_4$, EPR, Raman Microscopy, Spinel.*

1. INTRODUCCIÓN

La formula química de las espínelas es AB_2X_4. Los elementos A, B y X pueden ser: A= Zn, Cd, Fe, Cu, Ge, B =Cr, Al, Co, Ga, In y X= O, S, Se, Te, respectivamente. Es un arreglo compacto de iones X que forman una red cúbica y producen intersticios que son ocupados por los cationes A o B. En esta familia de espínelas se encuentran las oxicromitas $ZnCr_2O_4$ que es un compuestos con grupo espacial O_h^7 (Fd3m) con estructura cúbica de caras centradas, es una espínela de tipo normal a temperatura ambiente donde los sitios tetraédricos son ocupados

por los átomos zinc y los sitios octaédricos son ocupados por los átomos de Cr. Cuando esta distribución catiónica se tiene se dice que es de tipo normal, cuando la repartición catiónica se invierte se tiene una configuración de espínela inversa. Aun hoy se discute en las espínelas tipo ACr_2O_4 la distribución de sus constituyentes atómicos en la celda unitaria y su relación con sus propiedades magnéticas debido a la variación en función de la sustitución de elementos con características paramagnéticas y diamagnéticas como el Cr en sitios especiales compatible con la estructura cristalográfica [1-6]. En la figura 1 se ilustra la distribución de los átomos de Zn, Cr y O dentro de la estructura cubica de caras centradas, se muestran dos octantes de los ocho que forman la celda.

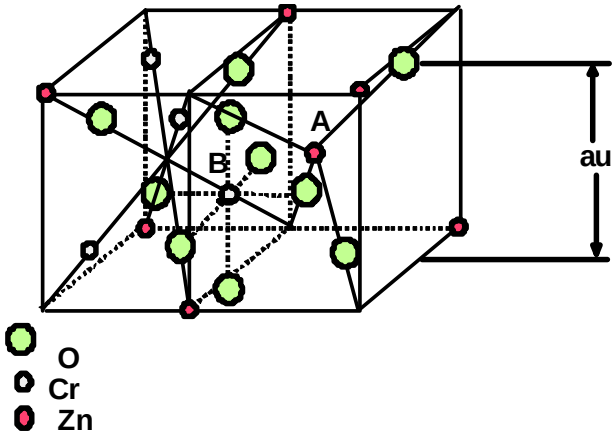


Figura 1. Distribución de los iones en sitios tetraédricos y octaédricos en dos octantes. Las esferas grandes representan los iones de azufre, las esferas pequeñas blancas y negras representan los iones de cromo y zinc en sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente. U representa el parámetro de deformación con respecto a una red ideal.

Los oxy-espinelas $ZnCr_2O_4$ tienen importantes aplicaciones, incluido su uso como material magnético, materiales superduros y cerámicas de alta temperatura, así como sensores de presión y húmeda. Sensores de gas semiconductor están siendo investigados debido a su bajo costo y método de detección simple tales como ZnO y SnO_2 Fe_20_3 y T_iO_2, algunos han sido utilizados en los motores de automóviles (O_2), alarmas domésticas (hidrocarburos), minas de carbón (CO), plantas industriales de acero (CO y O_2), lugares de estacionamiento subterráneos para automóviles (CO), etc, Sin embargo todavía existen algunas desventajas como la pobre selectividad y la alta temperatura del trabajo. Para mejorar estos sensores en diversas propiedades se ha centrado el interés en la multiplicidad de los óxidos. El óxido tipo espínela es un importante sensor de gas debido que la absorción del gas de trabajo produce un cambio en la resistividad del material y este comportamiento es posible que sea utilizado en potenciales aplicaciones a la sensorica ya que es un semiconductor de alta resistividad y es muy estable a alta temperatura, convirtiendolo en un material promisorio como detector selector de gas. La sinterización de este tipo de estructuras tipo espinelas se realizó a partir de relaciones estequiométricas definidas de los compuestos binarios Cr_2O_3 y ZnO mediante la técnica de reacción sólida. Las muestras se caracterizaron usando las técnicas de DRX para verificar la formación de la fase y la presencia de fases binarias residuales después de los tratamientos térmicos respectivos. En los espectros de DRX se muestran los planos característicos y la estabilidad de la muestra al proceso térmico. Mediante la técnica de μ-Raman se monitoreo la presencia del cromo en sitios octaédricos y tetraédricos, donde las bandas se asocian al medio ambiente característicos formado por los iones de oxigeno, donde los intersticios que resultan en un modelo de esferas compactas son del tipo octaédrico y tetraédrico, los primeros son ocupados por los átomos de Cr y los segundos son ocupados por los átomos de Zn. La técnica de EPR es muy sensible al medio ambiente de los iones paramagnéticos de Cr, que en la configuración de espinela normal posee una simetría octaédrica, pero su campo cristalino se puede modificar y da la posibilidad de formar una configuración de tipo tetraédrica en tal caso se obtiene la espinela de tipo inversa.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la preparación de la espinela $ZnCr_2O_4$ se parte de los óxidos de ZnO y CrO_3 con una pureza de 99.9%, obteniéndose la siguiente reacción sólida de adición:

$$ZnO + CrO_3 + O_2 + \Delta \Rightarrow F(Zn,O) + G(Cr,O) + ZnCr_2O_4$$

Donde F y G, son compuestos binarios cuya estructura cristalina depende del tratamiento térmico a que son sometidos los óxidos. El compuesto F(Zn,O) cristaliza en dos fases la zinc blenda en el

sistema cúbico y la wurtzita en el sistema hexagonal. Para el compuesto G(Cr,O), partiendo de Cr y O se obtiene monosulfide CrO_3 cúbico y Cr_2O_3 que cristaliza en el sistema hexagonal.
Los difractogramas DRX se realizaron empleando un Rigaku Miniflex II en el rango de 15-80 grados con una radiación CuK (λ =1.540562) a temperatura ambiente. Para las mediciones Raman se utilizó un microscopio μ-Raman Confocal LabRamHR Horiba Jobin Yvon de alta resolución con una fuente de radiación monocromática de 473 nm. Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER EPS 300 que trabaja en la banda X. Las muestras fueron medidas entre 103 y 293 K, con ayuda del accesorio de temperatura variable ERAIIIVT, que permite una precisión de ±0.5 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones favorables para la obtener la espinela tipo $ZnCr2O_4$ fueron monitoreadas por DRX, que indicaron que son necesarios dos tratamientos térmicos por un periodo de 24 horas a una temperatura alrededor de 750 ºC. En la figura 2 del espectro de XRD se muestran los planos característicos y la estabilidad de la muestra al proceso térmico. De la estructura cubica de caras centradas se obtiene el parámetro de red alrededor con el cual se obtiene la indexación de los picos.

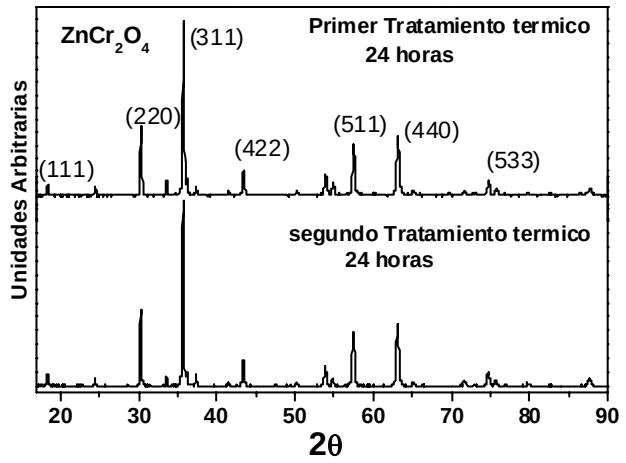


Figura 2. DRX, Difractograma para la espinela $ZnCr_2O_4$, para el primer segundo tratamiento térmico.

Como la espinela posee el grupo espacial O_h^7 (Fd3m) con estructura cúbica de caras centradas y es de tipo normal a temperatura ambiente y aunque la celda total contiene 56 átomos las pequeñas redes de Bravais contienen solamente 14 átomos, de tal forma que se espera por medio de cálculos teóricos 42 modos vibracionales, predichos a partir de la teoría de grupos, tales modos son [7]:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$$

De esos modos solo cinco son modos activos Raman. El espectro Raman de la figura 3, muestra las bandas características alrededor de 350 y 870 cm^{-1} para los modos normales de vibración de los átomos de Cr y Zinc en el medio ambiente tetraédrico y octaédrico respectivo formado por los átomos de oxigeno. Las bandas alrededor de 900 cm^{-1} se asocia posiblemente a vacancias en sitios tetraédricos y octaédricos debido a la interacción entre los átomos de Zn y Cr.

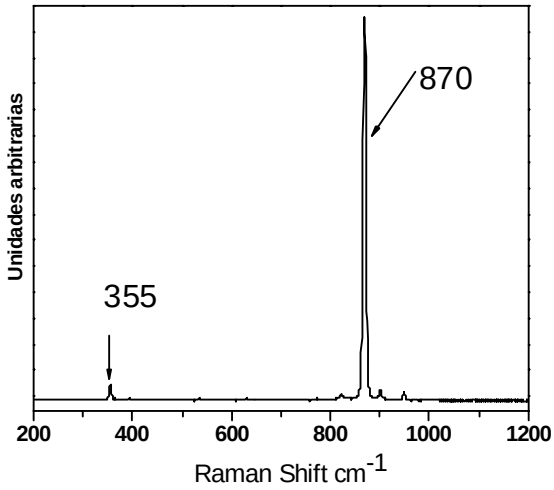
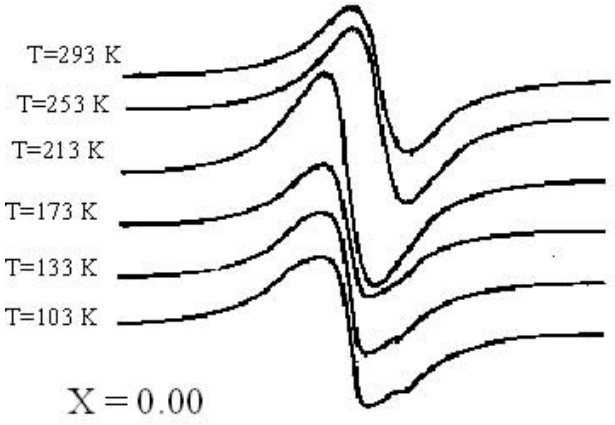


Figura 3. Espectro Raman para $ZnCr_2O_4$

Mediante la técnica de Resonancia Paramagnetica Electronica (EPR), se observa el cambio de espinela normal a inversa a temperaturas alrededor de 213 K, como se ilustra en la figura 4. La señal de EPR se obtuvo en un campo central alrededor de 3400 gauss y una señal adicional alrededor de 3430 gauss correspondientes a la configuración del cromo en sitios tetraédricos debido a la modificación del campo cristalino. Este transición de fase estructural posiblemente es debida a las vacancias de oxigeno generadas en el procesamiento térmico de la muestra, que permiten la movilidad de los cationes a los sitios donde la configuración energética es

favorecida por el campo cristalino. Este tipo de comportamiento también es observado para este tipo de espinela sometida a altas presiones, donde se observa este tipo de transición de normal a inversa [8]. Esta generación de vacancias constituyen un factor relevante en el comportamiento y desempeño como sensor de humedad para las espinelas del tipo $ZnCr_2O_4$, donde existe una marcada influencia de la incorporación de Zn en la microestructura. [9]



4. CONCLUSIONES

Mediante la técnica de reacción solida se lograron las condiciones adecuadas de sinterizacion de la oxy-espinela $ZnCr_2O_4$, monitoreadas por medio de DRX. Raman indica que existen vacancias de oxigeno, que son posiblemente el factor determinante de la transición de espinela normal a inversa como lo manifiestan los espectros de EPR. Estas vacancias pueden constituir el factor relevante en la selectividad de la oxycromita como sensor de gas, debido a la modificación del campo cristalino.

.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] . T. F. W. Barth and E. Posnjak, Zeits, F, Krist. 82, 325 8, (1932).

[2] E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays. Bas, 55,531(1936).

[3] H. D. Lutz, J. Himmrich, and Haeuseler, Z. Naturf. 45a, 893 (1990).

[4] H. C. Gupta, MM. Sinha, Balram, BB. Tripatti, J. Solid state Chem. 102, 2, Pag. 315-317.(1993).

[5] J. Beauvais et al. Solid state Commun. Vol.79, Nº 5, Pag. 435. (1991).

[6] S. A. Oliver, H. H. Hamdeh, and J. C. Ho, Phys. Rev. B, Vol. 60, Nº5, 3400(1999).

[7] Z. Wang, P. Lazor, S. K. Saxena, and Gilberto Artioli, Journal of Solid State Chemistry 165, 165}170 (2002).

[8] M. Catti, F. Freyria, C. Zicovich, and R. Dovesi, *Phys. Chem.Minerals* 26, 389 (1999)

[9]. L. Mancic1, Z. Marinkovic, P. Vulic, C. Moral and O.Milosevic, *Sensors* **2003**, 3, 415-423.