

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE ESPINELAS TIPO $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$

RESUMEN

El interés actual de los cerámicos avanzados tales como óxidos, se basa en el buen comportamiento de las propiedades físicas que conducen a varias aplicaciones como materiales piezo-eléctricos, semiconductores, sensores entre otros. Nuestro estudio se basa en la sinterización y caracterización óptica de las oxiespinelas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ que poseen aplicaciones potenciales como sensores de humedad. Se sinterizaron estructuras semiconductoras del tipo $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ por la técnica de reacción sólida, a temperatura de 750 ° C durante un tiempo de 24h en un rango nominal de concentraciones desde $x = 0$, hasta $x = 0.7$. Se emplearon como precursores ZnO, Cr_2O_4 y MnO_2 previamente sometidos a procesos de maceración para homogenizar la mezcla. Las muestras se caracterizaron por medio de absorción óptica utilizando un espectrómetro UV-visible lambda 20 (Perkin Elmer) en un rango de 200-900 nm. Se reportan el comportamiento de la brecha prohibida en función de la concentración de manganeso

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Ingeniero Físico
Ph.D. Ciencias Físicas
Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
cvargash@unal.edu.co

PAULA OSPINA ZULUAGA

Ingeniera Física
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
paulaospinazul@yahoo.com

PALABRAS CLAVES: *Espinela, Absorción óptica, ZnCrMnO*

ABSTRACT

Current interest of the advanced ceramic materials such as oxides, based on the good behavior of the physical properties that lead to several applications such as piezo-electrical, semiconductors, sensors and others. This study is based on the sinterization and optical characterization of oxy-spinels $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ that possess potential applications as dampness sensors. Semiconductors with the type structure $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ were obtained by solid state reaction, and calcined at temperature of 750 °C during 24 h in a nominal range of concentrations from $x=0$ to $x= 0.7$. Previously, the precursors ZnO, Cr_2O_3 , and MnO_2 were mix to homogenize it. The samples were characterized by optical absorption using a UV-visible spectrometer lambda 20 (Perkin Elmer) in a range of 200-900nm. The behavior of the band gap in function the concentration of manganese is reported

KEYWORDS: Spinel, optical absorption, ZnCrMnO

1. INTRODUCCIÓN

Las oxiespinelas del tipo $ZnCr_2O_4$ son espinelas que han sido estudiadas con gran interés desde los años 30 [1]. En este tipo de estructura los iones de oxígeno forman un arreglo compacto que dejan intersticios que son ocupados por los iones de Zn y Cr para constituir una estructura cúbica de caras centradas. Los centros de los iones oxígeno, poseen la misma ordenación espacial que los centros de esferas colocadas dentro de una caja con simetría cúbica, donde el espacio que queda entre las esferas es lo más pequeño posible. Estos espacios que se generan por la distribución de los oxígenos son de dos tipos: los espacios octaédricos y los tetraédricos. Cuando el Zinc ocupa las posiciones tetraédricas y el Cr las posiciones octaédricas, la espínela se denomina de tipo normal, si la repartición cationica se invierte se tiene una configuración de espínela del tipo inversa. En algunos casos existen configuraciones de espínela intermedia

entre normal e inversa [1, 2, 3]. La espínela $ZnCr_2O_4$ es de tipo normal y es un semiconductor de alta resistividad [4].

En cada celda unitaria existen 8 moléculas de $ZnCr_2O_4$, esta celda unitaria consiste en 32 Oxígenos, 16 átomos de Cromo y 8 átomos de Zinc. En la figura 1 se ilustra parte de la celda unitaria de la espínela tipo $ZnCr_2O_4$ que corresponde a dos octantes de los ocho posibles. El parámetro u que se involucra en la figura mide la deformación causada por los iones metálicos con respecto a una estructura de iones rígidos ideal. Aunque en nuestros cálculos no se tiene en cuenta el parámetro u debido a que consideramos la espínela $ZnCr_2O_4$ de tipo normal ideal.

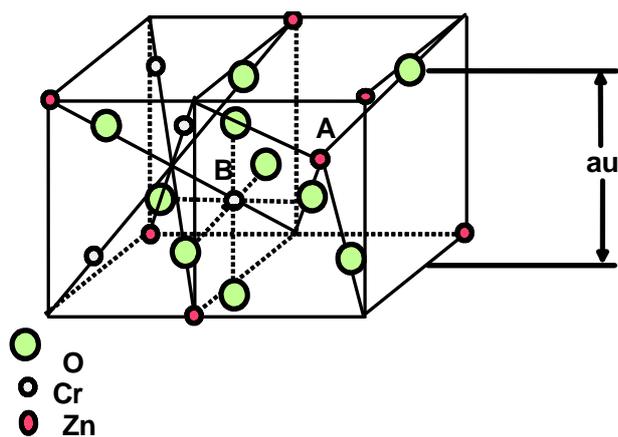


Figura 1. Distribución de los iones en sitios tetraédricos y octaédricos en dos octantes. Las esferas grandes representan los iones de Oxígeno, las esferas pequeñas blancas y negras representan los iones de cromo y zinc en sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente. u representa el parámetro de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

En la historia se ha visto como el conocimiento de la diversidad de los materiales, ayuda a mejorar las técnicas, y estas técnicas permiten obtener estructuras con propiedades cada vez más eficientes y rentables, justificando la inversión de tiempo y recursos para la obtención de estos.

El interés actual de los cerámicos avanzados tales como óxidos, se basa en el buen comportamiento de las propiedades físicas que conducen a varias aplicaciones como materiales piezo-eléctricos, semiconductores, sensores entre otros. Nuestro estudio se basa en la sinterización y caracterización óptica de las oxiespinelas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ que poseen aplicaciones potenciales como sensores de humedad y de gas con un rol importante en algunos procesos industriales tales como: controles de refrigeración, secadores, monitoreo de líneas de suministro de aire, generadores de ozono, líneas de aire seco, sistemas de transferencia de nitrógeno, líneas de aire medicinal, alarmas para fugas de gas, ventiladores automáticos, detectores de Flúor o carbón etc.

Como la oxiespinela es un material semiconductor de alta resistividad y es muy estable a alta temperatura lo convierten en un material promisorio como sensor de gas. También es importante el hecho del bajo costo de los precursores y del proceso para la obtención del material oxiespinela impurificado con manganeso, que lo hacen comercialmente accesible

En este trabajo se sinterizaron estructuras semiconductoras del tipo $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ por la técnica de reacción sólida. Las muestras se caracterizaron por medio de absorción óptica utilizando un espectrómetro UV-visible λ 20 (Perkin Elmer) en un rango de 200-900 nm y mediante esta caracterización se obtiene el comportamiento de la brecha prohibida en función de la concentración de manganeso.

El objetivo de la utilización de este tipo de oxiespinelas es mejorar los parámetros de respuesta para la medición de los gases o humedad que se utilizan en muchos procesos industriales y domésticos que contribuyen a la efectividad de los mismos. Esto favorece la eficiencia del producto y así mismo se obtienen beneficios en la vida cotidiana. En los años recientes la comunidad de investigadores se ha preocupado por la gran contaminación que se genera en la combustión de los derivados del petróleo, que se da en gran medida en automóviles, industrias, motores de gasolina etc. pero al contrario de los gases, la humedad juega un papel negativo en la evolución de los contaminantes ya que favorece la acumulación de humos y polvos, también existe un gran peligro en la emanación de gases inflamables creando riesgos de accidentes como el de incendios en la propia casa y en lugares de almacenamiento en industrias. Otra clase de gases como los gases tóxicos pueden producir efectos nocivos por la inhalación, que pueden provocar incluso la muerte, es por ello que los gases y la humedad sin duda han merecido un estudio a profundidad y han planteado la necesidad de estudiar y producir nuevos materiales con respuestas superficiales adecuadas para monitorear los gases contaminantes y la humedad.

Sensores de gas semiconductor están siendo investigados debido a su bajo costo y método de detección simple tales como ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 y TiO_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 [5, 6]. 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 a su estabilidad a alta temperatura. En este trabajo se presenta el comportamiento óptico de la espínela $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ en el rango visible.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Se sinterizaron muestras de $ZnCr_2O_4$ impurificadas con Mn, debido a que el Mn altera el potencial periódico que permite que algunos gases se depositen en estas fluctuaciones de potencial. La absorción del gas produce un cambio en la resistividad del material, debido a este comportamiento es posible que sea utilizado en potenciales aplicaciones a la sensorica.

Como la oxiespinela es un material semiconductor de alta resistividad y es muy estable a alta temperatura lo convierten en un material promisorio como sensor de gas. También es importante el hecho del bajo costo de los precursores y del proceso para la obtención del material

oxiespinela impurificado con manganeso, que lo hacen comercialmente accesible

En la preparación de la espinela $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$ los precursores utilizados fueron ZnO , MnO_2 y Cr_2O_3 de grado analítico, en relaciones estequiométricas definidas.

Después de pesar los precursores de acuerdo con la estequiometría para el rango $x=0.0$ hasta $x= 0.7$, se realizo una mezcla homogénea mediante maceración y posteriormente se colocaron en crisoles que se introdujeron en un tubo cerámico para hacer un calentamiento térmico de $750^{\circ}C$ durante 24 horas para cada muestra. A las muestras se les realizo caracterización estructural por medio de rayos x, para verificar la formación de la estructura tipo espinela, en la figura 1 se muestra el espectro de rayos X de la espinela para $x=0.0$.

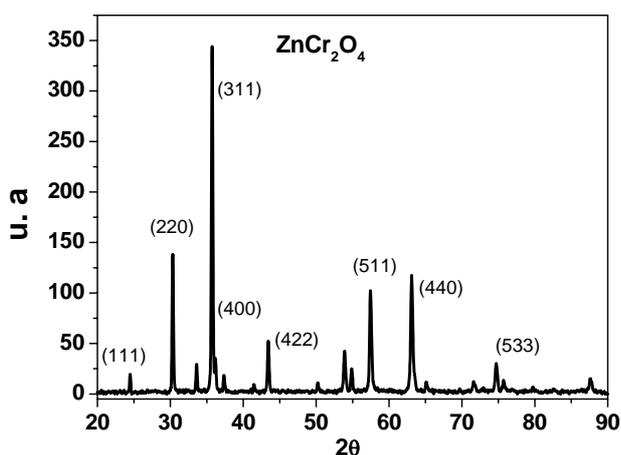


Figura 2. Espectro de rayos X para la espinela $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$ para $x=0$, los espectros de las otras muestras muestran la misma serie de picos.

Después del tratamiento térmico las muestras se maceraron nuevamente en un recipiente de ágata para pulverizarlas y hacerlas de tamaño de grano mas fino y libres de tensiones, posteriormente se pasaron por el tamiz para ser colocadas sobre los portaobjetos con acetona para fijar las muestras en el vidrio quedando listas para hacer la caracterizaron de cada una de ellas en un espectrómetro UV- visible . Las muestras fueron medidas en un rango de longitud de onda de 200 hasta 900nm utilizando incidencia normal del haz de luz sobre la superficie de la muestra.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 2 se demuestra que el proceso de sinterización efectivamente se forma la fase espinela en una proporción aproximada del 95% con respecto a las fases binarias de los precursores como el ZnO y CrO .

En la figura 3 se observa el comportamiento de la brecha prohibida de la espinela $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$ para concentraciones de manganeso comprendidas entre $x=0.0$ y $x=0.7$. Los ajustes de la curva mediante la ecuación 1 muestran variaciones de la brecha prohibida en valores comprendidos entre 1.0 y 0.7 eV

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = C \cdot (\hbar\omega - E_g) \tag{1}$$

α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, ω la frecuencia y E_g la energía de brecha prohibida del material. La ecuación 1 se aplica para ajustar el comportamiento de la absorción del material en función de la longitud de onda, considerando el material como un semiconductor de brecha prohibida directa y en las cercanías de $\Gamma= 0$, donde la estructura electrónica se considera de tipo parabólico. Este tipo de ecuación se utiliza normalmente para determinar la brecha prohibida de materiales semiconductores en forma cristalina y no se consideran las imperfecciones ni la mezcla de fases, además no se considera los efectos de grano ni las tensiones residuales.

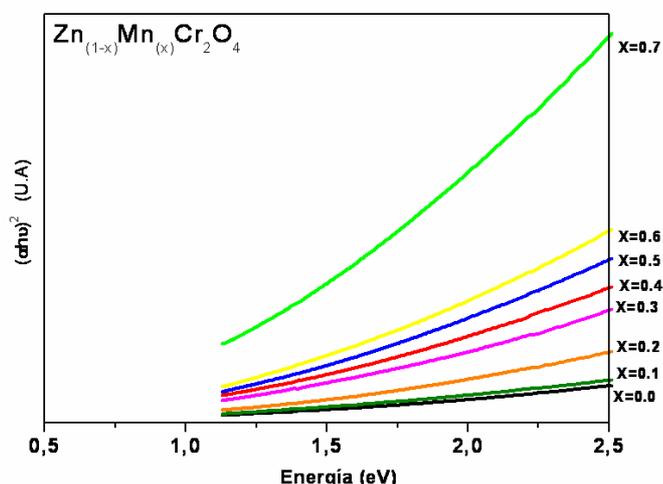


Figura 3. Comportamiento de la energía de absorción en función de la intensidad relativa para la $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$ para concentraciones de manganeso comprendidas entre $x=0.0$ y $x=0.7$.

El valor correspondiente de la brecha prohibida para cada muestra se obtuvo del ajuste de cada una de las curvas utilizando la ecuación 1. Como se observa en la figura 4 para $x = 0.40$, donde el punto de corte con el eje de la energía significa E_g .

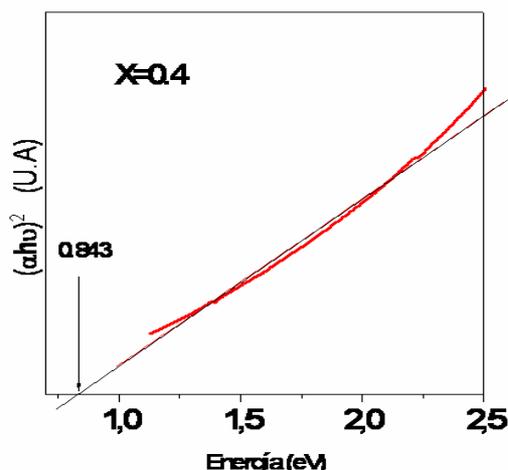


Figura 4. Comportamiento de la energía de absorción en función de la intensidad relativa para la $Zn_{(1-x)}Mn_xCr_2O_4$ ajuste de la curva según la ecuación 1 para la muestra con $x=0.40$.

Este ajuste no tiene una tendencia lineal debido a los efectos de grano. Con el ajuste de cada una de las curvas se encontró que la región de absorción para la oxiespinela variando la concentración de Mn se encuentra acentuada desde 0.7 a 1.0 eV, indicando un material promisorio como detector de humedad en la región del infrarrojo cercano. Estos resultados se relacionarán posteriormente con el comportamiento eléctrico de este tipo de oxiespinela en función de la concentración de Mn. Los centros de Mn, que en principio se suponen de simetría tetraédrica, cambian el comportamiento óptico del material debido al ensanchamiento de la red cúbica que se refleja en un aumento del gap óptico o brecha prohibida del material a medida que se sustituye Mn (radio iónico Mn^{+2} 0.80 Å) por Zn (radio iónico Zn^{+2} = 0.74Å).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se Sinterizo la oxiespinela impurificada con Mn con un porcentaje de 95% con respecto a la existencia de fases binarias residuales constituidas por los óxidos binarios precursores como el ZnO. La oxiespinela es un semiconductor con potenciales aplicaciones en sensores de humedad, debido a que se encontró que su gap óptico se encuentra en la región infrarroja entre 0.7 y 1 eV. Es posible la modulación del gap a medida que sustituimos Mn por Zn ya que cambia el parámetro de red y esto afecta el gap del material. Esto nos permitirá en un futuro correlacionar el comportamiento eléctrico con la absorción superficial de gases.

5. AGRADECIMIENTOS

CHV desea manifestar los agradecimientos al DIMA por el apoyo financiero otorgado a esta investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Smit, H. P. Wijn, Ferrites, John Wiley, 1959.
- [2] C. Vargas-Hernández, J. M. Díaz, J. Díaz S, Estudios de las sulfocromita de zinc $ZnCr_{2-2x}In_{2x}S_4$. Revista Colombiana de Física. 26,1994. pag. 61-70.
- [3] C. Vargas-Hernández, J. M. Díaz, Estudio cristalográfico de las espínelas tipo $ZnCr_{2-2x}In_{2x}S_4$, Memorias del Primer seminario colombiano de cristalografía, febrero 23 de 1995, pag. 23-29.
- [4] C. Vargas-Hernández, B. Acevedo-Frías, F. F. Serrano-Suárez. Electrical and crystallographic properties of the Spinel type $ZnCr_{2-2x}In_{2x}S_4$. Sociedad Mexicana de Superficies y Vacío, vol. 9, diciembre 1999. Pag. 222-225.
- [4]. X. Niu, W. Du, W. Preparation and gas sensing properties of $ZnCr_2O_4$, Sensors and Actuators B 99 (2004) 405-409.
- [5]. Z. Wang, P. Lazor, S. K. Saxena and G. Artioli, High-pressure Raman spectroscopic study of spinel $ZnCr_2O_4$, Journal of Solid state Chemistry 165, 165-170 (2002).