

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO $Zn_{(1-x)}Ce_{(x)}$

Marcelo Mendes LOURENÇO¹ (PG) /marcelolmendes@yahoo.com.br

Prof.Dr. Adolfo Franco JUNIOR ² (AC) / franco@if.ufg.br

¹Instituto de Química/www.química.ufg.br/ ²Instituto de Física/www.fis.ufg.br

^{1 2} UFG/Campus Samambaia (Campus II) /www.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: semicondutores, nanopartículas, hidrólise forçada.

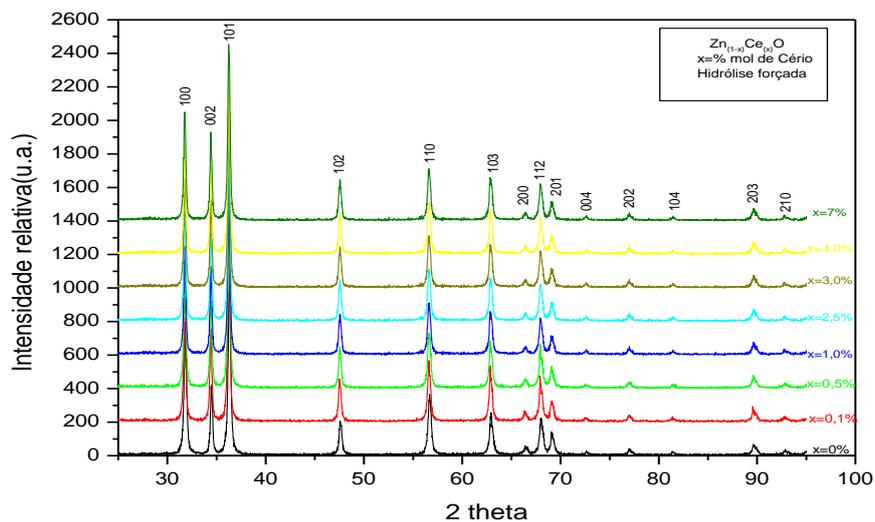
INTRODUÇÃO: Semicondutores Magnéticos Diluídos (ou abreviadamente DMS) são materiais que têm atraído a atenção de pesquisadores devido à sua maior eficiência em relação aos semicondutores convencionais, pois, além das propriedades semicondutoras, agregam também propriedades magnéticas e ópticas num único material que podem ser manipuladas independentemente. [1] Dentre os DMS estudados, matrizes de óxido de zinco (ZnO) dopadas com íons de átomos de metais de transição ou terras raras tem chamado a atenção para a possibilidade de se obter DMS. [2] A literatura relata diversas rotas de obtenção de nano partículas de ZnO, dopadas com átomos de metais de transição ou terras raras, tais como, reação de combustão, reação de co-precipitação, sol-gel, hidrólise forçada [3].

Dos vários métodos químicos mencionados, o método de hidrólise forçada, também conhecido como método poliol [4], foi o método utilizado neste trabalho por apresentar meios para o ajuste da reação como: temperatura, presença de água e o tipo de precursor metálico. [5] Esta possibilidade colabora para um melhor controle das características morfológicas do produto formado.

Por fim, a proposta deste trabalho foi a de sintetizar nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_{(x)}O$ dopadas com íons do elemento terra-rara Cério (Ce), em determinadas concentrações de dopante, a partir do método de hidrólise forçada, seguida pela análise dos pós obtidos, por caracterização estrutural via difração de raios-x, das ligações presentes por espectroscopia de infravermelho e magnética por magnetometria de amostra vibrante.

MATERIAIS E MÉTODOS: Os reagentes utilizados para a síntese e preparação das amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ foram; Acetato de Zinco Dihidratado P.A, Acetato de Sódio P.A, Nitrato de Amônia e Cério P.A, Propilenoglicol, Água destilada e Acetona P.A. Os reagentes foram pesados respeitando-se uma proporção de 0.3 mols/L para a concentração de metal total [6], a razão de hidrólise [7] de 1.125 e a razão molar entre os íons acetato e íons metálicos [6] igual a 3. As porcentagens foram as seguintes: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 7,0% respeitando a estequiometria $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ onde x é a porcentagem de dopante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A análise estrutural foi realizada, primeiramente, por difração de raios X, método do pó, sem tratamento térmico. Os difratogramas obtidos estão na figura 1 abaixo.



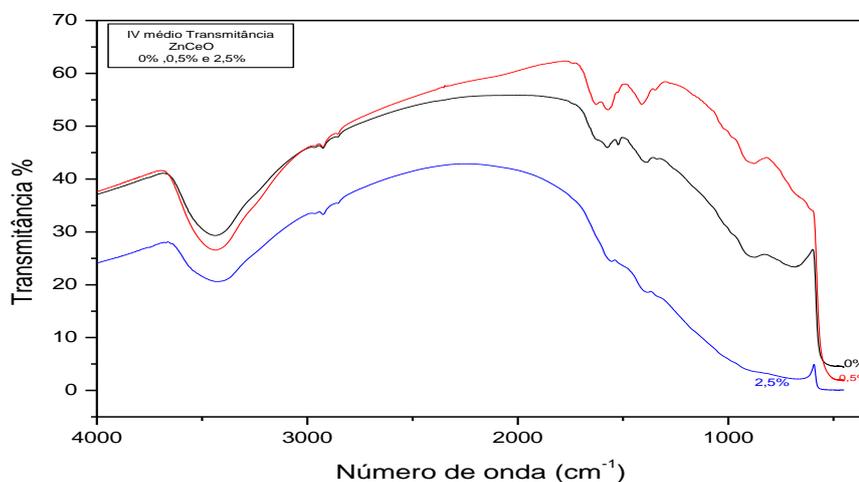
(Figura1) Difratogramas das amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$. Os índices de Miller são compatíveis aos encontrados em referências para o ZnO fase wurtzita com célula unitária no sistema hexagonal. Observa-se também a ausência de fases secundárias.

Os parâmetros de rede (a e c) foram obtidos utilizando-se os programas de refinamento powder X e unit cell e o diâmetro (ϕ) dos cristalitos fora calculado pela equação de Scherrer. A referência para comparação da largura máxima à meia altura do pico de difração mais intenso fora o SiO_2 . Os dados obtidos estão apresentados na tabela 1 seguinte:

(Tabela 1) Valores de parâmetros estruturais para as amostras de Zn_(1-x)Ce_(x)O obtidas:

| (%Mol) | Ø (nm) | a (Å) | c (Å) | Vol. (Å ³) |
|--------|----------------|---------------|---------------|------------------------|
| 0 | 34,8399±0,9460 | 3,2499±0,0033 | 5,2094±0,0217 | 47,5953±0,0005 |
| 0,1 | 53,9379±3,1690 | 3,2493±0,0007 | 5,2059±0,0003 | 47,5685±0,0007 |
| 0,5 | 35,0882±0,5444 | 3,2498±0,0006 | 5,2061±0,0003 | 47,5978±0,0003 |
| 1,0 | 37,2585±1,0396 | 3,2485±0,0004 | 5,2039±0,0021 | 47,5515±0,0237 |
| 2,5 | 36,1281±0,0901 | 3,2481±0,0014 | 5,2038±0,0020 | 47,7968±0,1905 |
| 3,0 | 38.4110±0,321 | 3,2491±0,0002 | 5,2053±0,0018 | 47,5875±0,0433 |
| 4,0 | 41.2882±1,0915 | 3,2484±0,0006 | 5,2043±0,0004 | 47.5600±0,0241 |
| 7,0 | 41,4876±2,1182 | 3,2495±0,0002 | 5,2041±0,0007 | 47,6137±0,0231 |

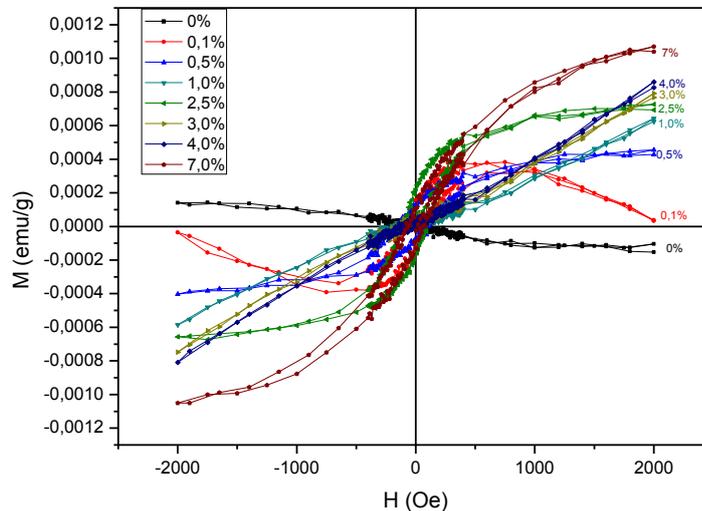
Seguindo a caracterização estrutural, as amostras 0; 0,5 e 2,5 % (escolhidas aleatoriamente), foram submetidas à análise por espectroscopia de infravermelho, na região de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, no intuito de verificar as ligações presentes, bem como a presença de resíduos orgânicos. Os espectros obtidos estão apresentados na figura 2 abaixo.



(Figura 2) Espectros de infravermelho para as amostras 0; 0,5 e 2,5%

Os espectros acima apresentam bandas entre 3650 e 3100 cm⁻¹ (estiramento OH), 2924 e 2850 cm⁻¹ (estiramento de carbono sp³) e entre 1630 e 1450 cm⁻¹ (presença de acetatos) ligadas ao uso dos precursores da reação e uma banda em torno de 450 cm⁻¹ típica de ligação ZnO.

.A caracterização magnética foi realizada pelo magnetômetro de amostra vibrante. As curvas de histerese magnética obtidas estão apresentadas na figura 3 abaixo e apresentam alguma área de histerese que é típica da manifestação paramagnética.



(Figura3) Curvas de histerese magnética para as amostras de Zn_(1-x)Ce_(x)O, para as amostras de 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 7,0% em mol de Cério.

CONCLUSÃO: O método de hidrólise forçada mostrou-se eficiente para a síntese do Zn_(1-x)Ce_(x)O nas porcentagens apresentadas, quando analisados os valores de volume, e parâmetros de rede para as nanopartículas obtidas. Quanto o diâmetro, no entanto, as amostras necessitam de um melhor estudo. A espectroscopia de infravermelho revelou a formação da matriz semicondutora (ZnO) que era esperada. Em relação às características magnéticas, as amostras com proporção de Ce acima de 0,1% apresentaram manifestações paramagnéticas.

AGRADECIMENTOS: A Deus por ter me capacitado até aqui, a minha esposa e filha, razões de minha perseverança, a minha família, ao prof.Dr.Adolfo Franco Junior pela orientação e paciência, aos professores e colegas do grupo de física de materiais (GFM), a UFG e a bolsa REUNI.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. AILARIA, M. *et al.* Magnetism of ZnO nanoparticles doped with 3d cations prepared by a solvothermal method. *Journal of Applied Physics*, 103, 2008. 07D123.
- [2] HOGLIANG Shi,^{1,a} Ping Zhang,² Shu-Shen Li,¹ and Jian-Bai Xia¹ Magnetic coupling properties of rare-earth metals „Gd, Nd... doped ZnO: First-principles calculations . *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 023910 _2009_
- [3] POUL, L., AMMAR, S., JOUINI, N., FIÉVET, F., VILLAIN, F., Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics, *Solid State Science*, v. 3, p. 31-42, 2001.
- [4] COUTO, G. G.; KLEIN, J. J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H.; OLIVEIRA, A. J. A.; ZARBIN, A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, p. 461-468, 2007.
- [5] GIAP.V. DUONGA,B, R. SATO TURTELLIB,, N. HANHA, D.V. LINHA, M. REISSNERB,H. MICHORB, J. FIDLERB, G. WIESINGERB, R. GRO“ SSINGERB .Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by forced hydrolysis method *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 307 (2006) 313–317
- [6] POUL,L.AMMAR,S. JOUINI,N.FIEVET,F.VILLAIN,F.Synthesis of Inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process.
- [7] HUIHU WANG, CHANGSHENG XIE AND DAWEN ZENG .Controlled growth of ZnO by adding H_2O *Journal of Crystal Growth* Volume 277 , Issues 1-4 15 April 2005, Pages 372-377