

Síntese e Estudo de $Zn_{(1-x)}Eu_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.03$)

Mônica Pereira SOARES¹ e Adolfo FRANCO Jr²

¹ Instituto de Química – UFG, Campus Samambaia CP 131 CEP 74001-970 – Goiânia/GO;

² Instituto de Física – UFG, Campus Samambaia CP 131 CEP 74001-970 – Goiânia/GO.

Email: monika-soares@hotmail.com

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) têm se mostrado um material extremamente promissor, um material do futuro, o que é paradoxal já que é utilizado em diversas aplicações desde o início do século passado, por exemplo, como protetores solares de absorção UV, pigmentos de tintas e catalisadores [COLEMAN]. Possui fases cristalinas, como a blenda e a wurtzita bem conhecidas. Suas aplicações de maior interesse são a óptica e a eletricidade, devido à suas propriedades semicondutoras. Além de suas propriedades semicondutoras e as descritas no parágrafo anterior, também tem sido utilizado para confinamento quântico em liga com cádmio e produção de varistores, também pode possuir acentuada propriedade piezométrica podendo atuar como transdutores piezométricos [LOOK].

A reação de combustão é um método simples, rápido e de baixo custo. A reação utiliza alguns precursores metálicos misturados a um combustível orgânico em solução aquosa. A queima da solução conduz a uma decomposição do combustível que é extremamente exotérmica, podendo levar à obtenção direta do material cristalino desejado. O método da reação de combustão pode ser interessante para produção em larga escala devido à facilidade de reprodução e simplicidade. [ALVES]

Este trabalho tem por objetivo sintetizar por reação de combustão nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Eu_xO$ ($x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,1$; $x = 0,02$; $x = 0,03$) visando à obtenção de pós monofásicos e caracterização estrutural dos pós por diferentes técnicas: Difração de raios-X, para identificação de fase estrutural, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede e Análise termogravimétrica.

Materiais e Métodos

Na síntese utilizou-se como reagentes oxidantes nitrato de Zinco hexa hidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de Európio penta hidratado, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e a uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como agente redutor (combustível). A proporção dos reagentes foi definida de acordo com as respectivas quantidades molares, tendo sido acrescentado combustível em excesso de 300%. A solução foi homogeneizada com água destilada em uma cápsula de porcelana e colocada em manta aquecedora pré-aquecida em temperatura de aproximadamente 400 °C. Após a liberação de gases forma-se uma resina que foi macerada em almofariz de ágata originando um pó fino e amorfo. Este material foi submetido a tratamento térmico em forno mufla a temperatura de 550° C durante uma hora formando um material com o formato de flocos porosos e frágeis, posteriormente triturados para obtenção dos pós. A análise da estrutura cristalina foi realizada por difração de raios X, método do pó, em um difratômetro Shimadzu modelo 6000 com varredura realizada em modo fixed-time, com passo de 0.02° e tempo de medida de 3 segundos. Os parâmetros de rede foram obtidos através de programas de refinamento por regressão linear (Powder X e Unitt cell). Os diâmetros médios dos cristalitos para as amostras foram calculados pela equação de Scherrer. A análise termogravimétrica foi realizada , em um equipamento DTG 60H – Shimadzu (simultaneous DTA-TG Apparatus). A análise foi realizada para a amostra proveniente da manta térmica, em atmosfera de ar, com aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/minuto.

Resultados e Discussões

O difratograma da amostra obtida na manta térmica, antes do tratamento térmico, figura 1, mostra alguns picos revelando alguma ordem cristalina. Como não houve chama até esta etapa da síntese, provavelmente a reação se processou até certo nível, porém não sendo esse ponto completo para a formação da fase do ZnO. Os difratogramas das amostras obtidas após o tratamento térmico de 550° por uma hora, figura 2, apresentaram picos característicos da estrutura wurtzita, apresentaram em comparação à carta (PCPDFWIN 36-1451) a fase wurtzita que apresenta célula unitária no sistema hexagonal compacto.

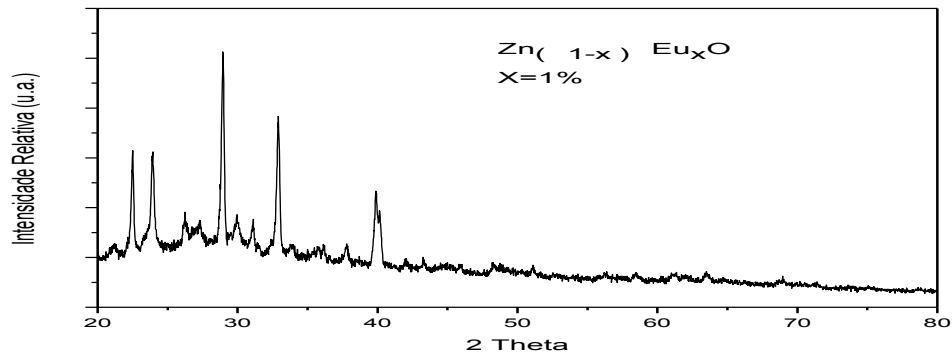


Figura 1: Difratoograma da amostra 1% sem tratamento térmico

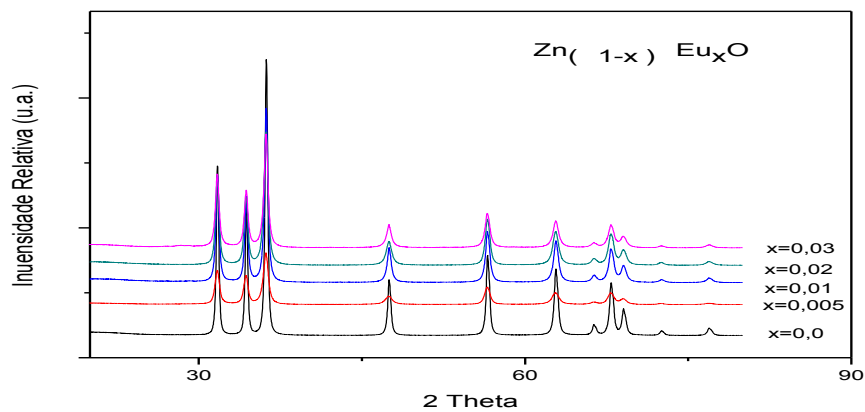


Figura 2: Difratoogramas das amostras $Zn_{1-x}Eu_xO$, $0,00 \leq x \leq 0,03$, tratadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Os diâmetros médios dos cristalitos, o volume da célula unitária e os parâmetros de rede foram calculados e estão dispostos na tabela a seguir.

Amostra $Zn_{(1-x)}Eu_xO$	Parâmetros de rede (Å)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	c/a	Vol. Célula Unitária (Å ³)
0	a = 3,25226 c = 5,20950	28	1,6018	47,7
0,005	a = 3,25535 c = 5,21546	16	1,6021	47,8
0,01	a = 3,25304 c = 5,21047	20	1,6017	47,7
0,02	a = 3,25360 c = 5,21580	16	1,6030	47,8
0,03	a = 3,25378 c = 5,21420	18,5	1,6025	47,7

Os parâmetros de rede de todas as amostras estão em concordância com os parâmetros de rede ideais para a célula hexagonal compacta. O diâmetro médio dos cristalitos são nanométricos. As amostras dopadas apresentam ligeira tendência à diminuição do diâmetro dos cristalitos. A célula unitária tem um volume praticamente constante com a adição do dopante, o que já era esperado pela análise dos parâmetros de rede.

As curvas Termograviméticas mostram três eventos principais: O primeiro está relacionado à perda de água e/ou gases de superfície em torno de 200 °C. O segundo evento, entre 200°C e 400° C, deve estar relacionado à perda de massa por decomposição dos compostos orgânicos que formam a rede polimérica, que era responsável, pela ordem cristalina observada no material amorfo. No terceiro evento ocorre a perda de massa por decomposição do nitrato básico de zinco ($Zn(OH)(NO_3)$), e o princípio da cristalização do material. Entre 400° C e 600° C observa-se uma acentuada perda de massa em concordância com o difratograma das amostras com tratamento térmico a 550° C por uma hora que mostram os picos característicos do ZnO.

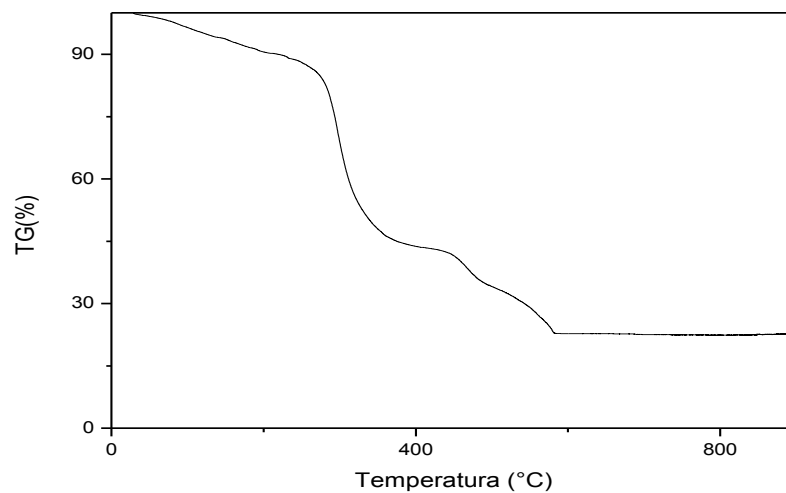


Figura 3: TG da amostra 1% sem tratamento térmico.

Conclusões

Partículas de óxido de Zinco dopadas com Európio nanocristalino pode ser sintetizado com sucesso via reação de combustão, $Zn_{(1-x)}Eu_xO$, com estequiometria $0 \leq x \leq 0,3$. Confirmamos a estrutura wurtzita em todas as amostras, além de observarmos a necessidade do tratamento térmico para que se forame a estrutura

cristalina. Os parâmetros de rede de todas as amostras estão em concordância com os parâmetros de rede ideais para a célula hexagonal compacta e o diâmetro médio dos cristalitos são nanométricos.

As medidas magnéticas devem ser realizadas para verificar os resultados em relação ao objetivo principal deste trabalho, que é a obtenção de ferromagnetismo em temperatura ambiente para ZnEuO.

Referências Bibliográficas

A. FRANCO Jr, T.E.P. Alves, E. C. O. Lima, E. S. Nunes. Enhanced magnetization of nanoparticles of $Mg_xFe(3-x)O_4$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 94, 2009. 131-137.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamento da Engenharia dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTD, 2004. 547-573 p.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and nanostructures**. s.l. : Elsevier Limited, 2006. Cap. 1

FRANCO, J. A.; SILVA, F. C. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters** , 2010, 96.

LOOK, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B**, 80, 2001. 383–387.

NI, Y. *et al.* Preparation, characterization and property study of zinc oxide nanoparticles via a simple solution-combusting method. **Nanotechnology**, 18, 2007. 1-6.

ALVES, T.E. P. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.09$)**.

SILVA, Marcelo dos Santos. Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão [manuscrito] / Marcelo dos Santos Silva - 2010.