

## Nanopartículas de $ZnAl_2O_4$ obtidas via sol gel: Caracterização estrutural e propriedades luminescentes.

\*Alison Abreu da Silva (PG), Marian Rosaly Davolos (PQ).

\*[alison51@iq.unesp.br](mailto:alison51@iq.unesp.br)

UNESP - Instituto de Química – LML - Laboratório de Materiais Luminescentes - Rua Francisco Degni, s/n, bairro Quitandinha, CEP14800-900, Araraquara - SP.

Palavras Chave: Espinélio, Confinamento quântico, simetria

### Introdução

O aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ) possui a estrutura do tipo espinélio normal na qual os íons  $Zn^{2+}$  ocupam os sítios tetraédricos e os íons  $Al^{3+}$  os octaédricos. A estrutura inversa também pode ocorrer, onde parte dos íons  $Al^{3+}$  troca de posição com  $Zn^{2+}$ . Apresenta emissão intensa na região do azul fazendo-o candidato para aplicações em catodoluminescência<sup>1</sup>. O método sol gel tem sido muito utilizado na síntese de materiais por proporcionar a obtenção de nanopartículas a baixas temperaturas em contraste aos métodos tradicionais de estado sólido. Neste trabalho  $ZnAl_2O_4$  foi obtido através de um método alternativo usando nitratos de  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  mantidos sob refluxo em etanol por 4 horas. A solução límpida resultante foi hidrolisada utilizando água como doador de próton e evaporada até a formação de um gel incolor de viscosidade apreciável. O gel foi tratado em diferentes temperaturas (300, 500, 700 e 900°C) por 4 horas para decomposição do precursor. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fotoluminescência (EFL), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de  $Al^{27}$  (RMN). O gel precursor foi caracterizado por análise térmica (TG/DTA)

### Resultados e Discussão

A análise por TG revela um patamar estável a partir de 300°C indicando a decomposição completa do precursor, juntamente com um pico exotérmico na DTA provavelmente relacionado com um processo de cristalização. Por DRX, as reflexões referentes à fase  $ZnAl_2O_4$  (JCPDS 82-1036) ocorrem a partir de 300°C não havendo qualquer contaminação por ZnO ou  $Al_2O_3$  residuais. O aumento da temperatura de tratamento tem efeito na cristalinidade do sistema e no tamanho de cristalito como evidenciado pela largura a meia altura dos picos. A análise por MET revela que os materiais são compostos de nanopartículas com diâmetro que variam de 5 a 80 nm dependendo da temperatura de tratamento. As medidas de RMN  $Al^{27}$  e FTIR mostram que a simetria ao redor do íon  $Al^{3+}$  é dependente da temperatura de síntese, sendo que

as amostras obtidas em temperaturas menores (300 e 500°C) apresentam altos graus de inversão da estrutura espinélio, fato minimizado nas amostras obtidas em 700 e 900°C. Os espectros de emissão das amostras são compostos por bandas largas na região verde-azulada do espectro eletromagnético, referentes à transições de transferência de carga  $Al^{3+} \rightarrow O^{2-}$ . É importante ressaltar que as posições das bandas de emissão e de excitação são dependentes da temperatura de síntese e conseqüentemente do tamanho de partícula. Uma banda larga centrada em 488 nm sob excitação em 395 nm é observada no espectro de emissão da amostra obtida a 300 °C, sendo que ambas as bandas são deslocadas para menor energia com o aumento da temperatura de síntese. A relação linear obtida entre os máximos de emissão e de excitação é uma evidência da ocorrência de efeitos de confinamento quântico<sup>2</sup>. Como o tamanho médio de partícula obtida em temperaturas menores se aproxima do raio de Bohr em cristais *bulk*, este efeito proporciona um aumento do *bandgap*<sup>3</sup>. Um comportamento semelhante foi observado em nanopartículas de ZnO, onde as emissões foram deslocadas para menores valores de energia quando o tamanho de partícula de ZnO aumentou<sup>2</sup>. Embora o mecanismo de emissão em ZnO não seja totalmente esclarecido e diferente de  $ZnAl_2O_4$ , as propriedades luminescentes deste último apresentaram um comportamento semelhante.

### Conclusões

$ZnAl_2O_4$  nanoparticulado com pureza de fase foi obtido a partir de 300°C pelo método sol gel. A microsimetria ao redor do  $Al^{3+}$  se mostrou dependente da temperatura de síntese. Os materiais apresentam emissão na região do azul-esverdeado dependente de efeitos de confinamento quântico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro. AAS agradece à Fapesp pela bolsa concedida.

<sup>1</sup> Van der Laag, N.J. *J. of the Eur. Cer.c Soc.*, **2004**, *24*, 2417–2424.

<sup>2</sup> van Dijken, A. et al. *J.of lumin.*, **2000**, *90*, 123-128.

<sup>3</sup> Brus, L. *J. Phys. Chemistry*, **1986**, *90*, 2555-2560.