

Efeito da Dopagem com Íons Eu(III) e Atmosfera de Preparação Sobre o Tamanho de Cristalito da Estrutura Hospedeira $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

*Andreza Cristina Souza Silva (IC), Glenda Gonçalves de Souza (IC), Ana Maria Pires (PQ), Marcos Augusto Lima Nobre (PQ). *andrezacristin@gmail.com

Depto. de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Caixa Postal 467, 19060-900, Presidente Prudente, SP.

Palavras Chave: Espinélio, Parâmetros de rede.

Introdução

A técnica de Difração de Raios X oferece diversas vantagens na caracterização de novos materiais e suas soluções sólidas, pois cada fase cristalina tem um perfil de difração característico. Isto possibilita a identificação de materiais compostos por misturas¹. Parâmetros como a microdeformação (ϵ) e o tamanho de cristalito (D), importantes para avaliação do desenvolvimento de soluções sólidas, podem ser calculados². O objetivo deste trabalho foi a preparação do semicondutor $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ puro, dopado com 1% ou com 1% em excesso de Eu(III) em diferentes atmosferas para investigação da influência deste íon sobre o tamanho de cristalito e microdeformação da rede.

Resultados e Discussão

A fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, dopada com 1% de Eu(III) ($\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) e contendo 1% em excesso de Eu(III) ($\text{Zn}_7\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$), meio não isoeletrônico³, foi preparada pelo método Pechini modificado sob atmosfera de ar ou O_2 . Os pós foram caracterizados por difração de raios X. Aos perfis de difração aplicou-se o método de ajuste de curvas utilizando o programa Peakfit e calculou-se a largura média a meia altura para os cinco picos de maior intensidade. A partir destes valores e o método de Williamson Hall² estimou-se ϵ e D da rede pelo gráfico de recíproco da distância na rede *versus* largura recíproca de pico para cada amostra preparada. A inclinação das retas obtidas por regressão, proporcional à ϵ , ao contrário do esperado, foram negativas. Este comportamento anômalo não foi completamente entendido, porém sugere que a rede cristalina está submetida a uma tensão do tipo tração, efeito este associado a uma ocupação específica de sítios Td e/ou Oh pelo Zn. Na Fig. 1 tem-se os gráficos relativos à estimativa de tamanho de D e ϵ , em função das diferentes amostras. Os valores de ϵ , em módulo, são maiores no caso das amostras com D menor. Quanto maior ϵ , restringe-se o crescimento do grão, o que é particularmente observado na amostra $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. A presença de Eu(III) diminui ϵ contribuindo para o crescimento de cristalito, em específico quando o meio é não isoeletrônico. Eu(III) pode estar ocupando

sítios vacantes inerentes à estrutura cúbica, auxiliando na estabilização local e minimizando o efeito de ϵ , aumentando D. As amostras preparadas em atmosfera de O_2 mostram maior D, portanto um menor nível de ϵ . Em meio mais oxidante, deve ocorrer uma interação entre o íon Eu(III) e átomos de oxigênio pertencentes ao octaedro ou tetraedro dos metais da matriz compensando a carga devido à substituição ou inserção não isoeletrônica. Entretanto, tal interação não deve ser a partir de um defeito do tipo substitucional. Se o Eu(III) ocupasse sítios metálicos, uma interação Eu-O com menor distância de ligação deveria aumentar a tensão na rede cristalina. Assim, em ambas soluções sólidas, o Eu(III) deve ocupar preferencialmente os sítios vacantes, o que é compatível com um maior grau de estabilização da rede em atmosfera oxidante.

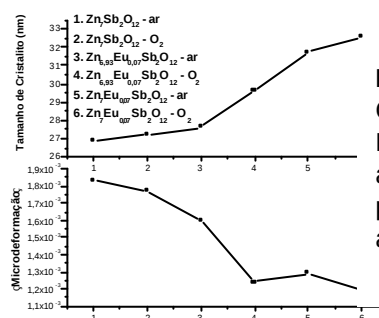


Figura 1. Tamanho de Cristalito e Microdeformação das amostras da matriz pura e com Eu(III) em atmosfera de ar ou O_2 .

Conclusões

A inserção de íons Eu(III) conduz a um aumento do tamanho de cristalito da estrutura hospedeira $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Maior incremento ocorre através da dopagem sobre a estrutura estequiométrica. Eu(III) localiza-se preferencialmente em sítios vacantes na estrutura cristalina.

Agradecimentos

FAPESP, Lab. de Terras Raras – FFCLRP– USP.

¹ ALBERS, A. P. F.; et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Rev. Cerâmica**. 2002, 48, 34.

² SANTOS, Carlos O. Paiva; ANDRADE, André Vitor Chaves de; **Contribuições não Estruturais** - Notas de aula do curso Método de Rietveld. IQ – UNESP. São Paulo; UEPG – Paraná.

³ SILVA, A. C. S, Pires, A. M., NOBRE, M. A. L. Efeito da presença de Eu(III) em nanopós do espinélio inverso $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

In: XV Encontro de Química da Região Sul - Química e a interdisciplinaridade. Ponta Grossa : SBQ-Regional SUL/UEPG, 2007. p. QI-046.