

Influência do Cr(III) como dopante na estabilidade da estrutura hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$

Josiane A. Sobrinho¹ (IC)*, Andreza C. S. Silva² (PG), Marcos A. L. Nobre¹ (PQ), Ana Maria Pires¹ (PQ).
sobrinho.josi@gmail.com.

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologia, Univ Estadual Paulista UNESP, Presidente Prudente, SP.

² Instituto de Química, Univ Estadual Paulista UNESP, Araraquara, SP.

Palavras Chave: espinélio, cromo trivalente, fases parasitas

Introdução

O semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$, estudado como varistor de baixa voltagem, cristaliza na estrutura de espinélio inverso. O retículo cúbico de empacotamento compacto formado pelos átomos de O acomoda os cátions de modo que 2/3 dos íons Zn(II) se dispõem em sítios tetraédricos e o 1/3 remanescente, além dos cátions Sb(V), em sítios octaédricos, aleatoriamente. É um dos sistemas cristalinos mais flexíveis conhecidos e pode absorver em sua estrutura grande quantidade de cátions.¹ Já os íons Cr(III) possuem os elétrons 3d em uma camada incompleta, interagindo fortemente com o campo cristalino.² É um dos cátions de maior influência na evolução microestrutural de varistores a base de ZnO.³ O objetivo do trabalho consistiu na avaliação da estabilidade da fase espinélio perante dopagem com Cr(III) em porcentagens nominais da ordem de 2 a 10%.

Resultados e Discussão

A análise dos difratogramas das amostras obtidas pelo método do precursor polimérico⁴ revela os efeitos da dopagem com Cr(III) na estrutura da matriz. O incremento na porcentagem de Cr(III) leva à diminuição nas distâncias interplanares, sugerindo a existência de tensões uniformes na rede que em geral estão associadas à concentração de defeitos no material. Identifica-se a formação de fases secundárias; para a estrutura hospedeira nota-se, além da fase alfa de estrutura cúbica, a formação de traços da fase β - $Zn_7Sb_2O_{12}$, cristalizada sob simetria ortorrômbica. Nas amostras em que se tem Cr(III) como dopante, a fase β - $Zn_7Sb_2O_{12}$ não se forma; isto indica que o cromo solubilizado estabiliza a fase alfa do espinélio. Em altas porcentagens de Cr(III), maiores que 8% em mol, verifica-se a formação da fase ilmenita $ZnSb_2O_6$, caracterizada como intermediária no processo de formação da fase espinélio; assume estrutura tipo hexagonal e sua célula unitária corresponde a três células da estrutura tipo rutilo, sendo então denominada de trirutilo. Estudos anteriores sugerem correlação entre a formação da fase e a ocupação dos sítios octaédricos associados aos íons Zn(II).⁵ Considerando que uma dopagem tipo substitucional requer cátions de tamanhos similares e pouca

diferença de valência, Cr(III) deve ocupar sítios octaédricos do Zn(II). Assim, o aumento na porcentagem de dopagem ocasiona em maior substituição de íons Zn(II), o que conseqüentemente leva a uma maior formação da fase secundária ilmenita. Tendo como perspectiva de trabalho a codopagem da matriz com íons Cr(III) e Eu(III) visando a otimização de emissão luminescente, que não foi verificada para amostras contendo apenas Cr(III), a porcentagem ideal do primeiro está na faixa de 2 a 4%, para a qual não se verificou formação de fases secundárias.

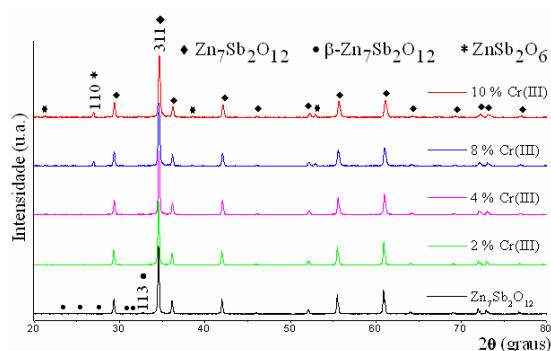


Figura 1. Difratogramas do espinélio.

Conclusões

A análise da formação de soluções sólidas do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Cr(III) mostrou que a presença deste altera a estabilidade da fase. O Cr(III) estabiliza a fase cúbica em detrimento da fase ortorrômbica e, em concentrações mais elevadas, leva à formação da fase ilmenita, o que está relacionado à substituição dos cátions Zn por Cr(III). As variações nas distâncias interplanares indicam tensões na rede causadas pela presença do dopante.

Agradecimentos

LaCCeF, FAPESP, CAPES e CNPq.

¹ GAMA, L. et al. Rev. Cerâmica, **2000**, 46, 220.

² SOSMAN, L. P. et al. Rev. Matéria (Rio J.), **2007**, 12, 276.

³ INADA, M. Japanese Journal of Applied Physics, **1978**, 17, 1.

⁴ SILVA, A. C. S. et al. J. of Materials Science, **2010**, 45, 4216.

⁵ NOBRE, M. A. L. Estudo na formação de fases no sistema $ZnO.Sb_2O_3$ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade. 1995. 135f. Dissertação. (Mestrado em Química, área de concentração em Físico-Química) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.