

Síntese de nanopartículas de ZnO contendo Eu³⁺ em sílica mesoporosa

Cristine S. de Oliveira (PG)*, Fernando A. Sigoli (PQ), Italo O. Mazali (PQ)

Laboratório de Materiais Funcionais – LMF, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP *E-mail: cristine.oliveira@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Óxido de zinco, nanopartícula, luminescência, európio(III)

Introdução

Sistemas nanoestruturados e nanoestruturas em geral são hoje um foco importante não só na química, mas também em outras áreas da ciência como física, medicina e biologia, apresentando grande potencial para o desenvolvimento de materiais devido às diferentes propriedades apresentadas por estruturas na escala nanométrica comparado a sua forma estendida. Seguindo esta frente buscou-se sintetizar um sistema baseado em óxido de zinco, um semiconductor de banda proibida larga (~3.3 eV)¹ e alta energia de ligação de éxciton (~60 meV)¹, o qual apresenta propriedades de grande importância tanto na sua forma pura como em conjunto com outros compostos. Dentre estas combinações estão aquelas com íons terras raras, como európio(III), que possibilitariam a criação de materiais com grande potencial para aplicação em dispositivos ópticos. Entretanto, a inserção destes íons na rede do ZnO ainda é um desafio devido a diferenças entre raio e carga iônica. Neste sentido, este trabalho apresenta uma estratégia de crescimento de nanopartículas em suporte poroso (ambiente confinado), através da metodologia de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs) de precursores metalorgânicos *single-source*, a qual permite o controle do tamanho e a alternância dos precursores utilizados em cada ciclo. Buscando a obtenção de nanopartículas de composição ZnO:Eu³⁺ preparou-se um sistema caroço@casca na forma xZnO@yEu₂O₃@wZnO, sendo x, y e w o número de CIDs.

Resultados e Discussão

Os sistemas foram obtidos através da metodologia de ciclos de impregnação-decomposição, em que discos da matriz porosa, o vidro poroso Vycor (PVG), são imersas em soluções de concentração 1,0 mol L⁻¹ de 2-etilhexanoato do composto de interesse por 18 h, seguido de decomposição a 600 °C por 4 h. Realizou-se um ensaio inicial de 10 ciclos de ZnO puro em PVG e o ganho de massa mostrou-se elevado - em torno de 1,8% por ciclo - e linearmente proporcional ao número de CIDs. O óxido cresceu na forma de nanopartículas, identificadas através de HR-TEM, apresentando tamanho médio de 4,8 nm para 10 CIDs e planos cristalinos correspondentes ao ZnO na estrutura

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

wurtzita. Os espectros de absorção no UV-Vis mostraram a banda proibida em torno de 240 nm, a qual é deslocada gradualmente para regiões de menor energia com o aumento do número de CIDs, indicando regime de confinamento quântico de tamanho. Sintetizou-se então um sistema na forma 5ZnO@2ZnO/Eu³⁺@10ZnO, utilizando-se soluções de 2-etilhexanoato de zinco puro e dopada com 0,5 mol% de Eu³⁺, e observou-se o surgimento de uma absorção em torno de 390 nm, não observada para o sistema com ZnO puro. O aparecimento desta banda indica dois possíveis eventos: (i) o crescimento do óxido de zinco sobre o európio com esta banda correspondendo à banda proibida do primeiro, e (ii) a dopagem do ZnO com Eu³⁺ estabilizada pela formação de um defeito do tipo Zn⁺_i, o qual origina níveis eletrônicos com energia menor do que a banda proibida. Para comprovar esta hipótese foram feitos dois ensaios na mesma forma, substituindo-se a dopagem por Al³⁺ e Sr²⁺. Os resultados observados foram os mesmos, indicando por fim que a dopagem com estes íons permitiu somente o crescimento do ZnO, e não há indícios da dopagem deste óxido com Eu³⁺. Espectros de emissão com excitação em 285, 320 e 350 nm apresentam bandas características do íon Eu³⁺. Nos espectros de excitação observa-se também uma banda de transferência de carga centrada em 257 nm, a qual é atribuída à transferência da matriz porosa para o íon Eu³⁺, como comprovado por um ensaio com 10 CIDs de európio puro.

Conclusões

A metodologia de CIDs permitiu o controle do tamanho de nanopartículas de ZnO, visualizadas através de HR-TEM. Os espectros de absorção na região do UV-Vis mostraram a banda em 390 nm que pode ser atribuída à banda proibida do ZnO que cresceu sobre o európio, efeito observado também trocando-se a dopagem por Al³⁺ e Sr²⁺. Os espectros de luminescência apresentaram as emissões típicas do Eu³⁺ e uma transferência de carga para o mesmo, provinda da matriz porosa.

Agradecimentos

UNICAMP – CNPq – FAPESP
INOMAT – LNNano – LMEOA

¹ Ü. Özgür et al., *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 041301;