

Síntese e caracterização de sistema tipo caroço/casca (Core/Shell) do semicondutor ZnO com Eu_2O_3 .

Glenda Gonçalves de Souza* (PG), Marlon Larry Laranja (PG), Andreza Cristina Souza Silva (PG), Marcos Augusto de Lima Nobre (PQ), Ana Maria Pires (PQ). souglenda@gmail.com

Depto. Física, Química e Biologia. FCT – UNESP. Caixa Postal 467, 19060-900, Presidente Prudente, SP.

Palavras Chave: Sistemas Core/Shell, nanopartículas, óxido de zinco, európio(III).

Introdução

O ZnO tem sido utilizado como matriz ou suporte em sistemas contendo íons terras raras. A inserção de íons pesados, como Eu(III), pode originar estrutura do tipo caroço/casca (Core/Shell) que combina as propriedades dos materiais constituintes e leva a um aumento da atividade luminescente [1]. O objetivo deste trabalho foi a preparação do semicondutor ZnO contendo Eu(III) para produzir um sistema do tipo Core/Shell (ZnO@Eu) via método Pechini modificado.

Resultados e Discussão

As amostras de ZnO e ZnO@Eu foram sintetizadas via método Pechini modificado [2]. Para um possível aumento da espessura da casca (Shell- Eu_2O_3) o procedimento foi repetido quatro vezes. Os perfis de Difração de Raios X (com confiabilidade de mais de 90% para todos os picos analisados) das amostras ZnO@Eu apresentam picos de reflexão referentes à fase Eu_2O_3 (Fig.1), indicando que o Eu(III) não substitui Zn(II) na estrutura do ZnO, uma vez que não houve alteração aparente na simetria do semicondutor na fase whurtzita. Sugere-se então a ocupação em região mais externa do material, ou seja, formação da casca de Eu_2O_3 (Shell).

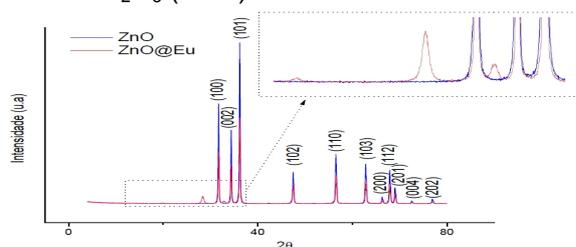


Figura 1: DRX das amostras de ZnO com e sem Eu(III) com destaque (ampliação) para os picos característicos da formação do Eu_2O_3 .

Na Fig. 2 têm-se os espectros de excitação e de emissão das amostras antes e após os ciclos de formação das camadas externas (Shell) com Eu(III) (ZnO, ZnO@Eu_1shell, e ZnO@Eu_4shell). Na Fig. 2a observa-se a região de absorção característica do *band gap* do semicondutor ZnO abaixo de 375 nm para todas as amostras, sendo que a ZnO@Eu_1shell com intensidade relativa menor. As amostras contendo Eu(III) também apresentam transições características deste íon em 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) e 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Ao excitar-se as amostras em 393 nm, Fig. 2b, posição esta mais próxima da borda de absorção do ZnO, verifica-se que a emissão da amostra ZnO@Eu_1shell em 588

e 612 nm atribuída às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ do Eu(III), respectivamente, é a mais intensa. Já na amostra ZnO@Eu_4shell sob esta excitação, 393 nm, como a transição relativa ao *band gap* do ZnO é mais intensa do que a do Eu(III), ocorre uma diminuição da resolução espectral no seu espectro de emissão. Quando a excitação é fixada em 464 nm, posição esta distante do *band gap* do ZnO e portanto exclusiva do Eu(III), Fig.2c, verifica-se a emissão bem definida de todos os grupos de transições, ou seja, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0-4}$ [3] independente do número de camadas, embora aquela com apenas uma continue sendo relativamente mais intensa.

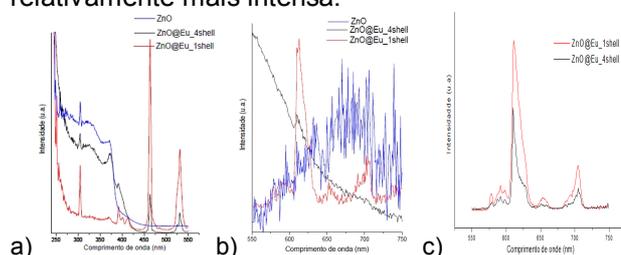


Figura 2: Espectros a temperatura ambiente de (a) excitação com emissão fixada em 610 nm. (b) e (c) emissão com excitação em 393 e 464 nm, respectivamente.

Conclusões

Os resultados indicam que houve a formação com sucesso da fase whurtzita do ZnO juntamente com o Eu_2O_3 sem aparente distorção de simetria do semicondutor, o que indica a ocorrência da deposição do Eu_2O_3 na região mais externa das partículas (Core-Shell). A partir dos espectros de luminescência verifica-se que a amostra com uma camada (Shell) tem intensidade relativa maior de emissão, principalmente quando o sistema é excitado diretamente no íon Eu(III). O processo de inserção de mais camadas pode não estar promovendo um aumento da espessura, mas sim, exposição maior da superfície do ZnO, o que deve ser melhor investigado. Mesmo assim o sistema pode ser considerado promissor para ser explorado em aplicações em dispositivos ópticos.

Agradecimentos

FAPESP (2008/07298-7), CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Kwon, Y. J.; Kim, H. K.; Lim, C. S.; Shim, K. B. *Physica E: Low dimensional Systems and Nanostructures*. **2002**, 14, 237.

² Wang, H.; Yu, M.; Lin, C. K.; Lin, J. *Journal of Colloid and Interface Science*.v. **2006**, 300, 176–182.

³ Pires, A. M. *Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)*. **1995**. 147.