

ÍONS TERRAS-RARAS COMO SONDAS ESTRUTURAIS Andreza Cristina Souza Silva, Ana Maria Pires, Marcos Augusto Lima Nobre, Celso Xavier Cardoso. – Química – Licenciatura em Química - Departamento de Química, Física e Biologia – Faculdade de Ciência e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Íons terras-raras (TR) incluem os elementos lantanídeos mais o escândio e o ítrio. Estes íons podem ser utilizados na fabricação de dispositivos geradores de imagens, tubos de raios catódicos em aparelhos de televisão e lâmpadas fluorescentes. Suas áreas de aplicações são abrangentes, destacam-se sua utilização como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de sistemas LASER, como materiais luminescentes [1]. As diversas aplicações das TR são devido às propriedades espectroscópicas e magnéticas, em particular do Eu^{3+} , as quais permitem seu uso como exemplo em sondas estruturais. Em específico, o potencial de aplicação de íons TR como sonda estrutural advém da modulação da luminescência em função da ocupação de sítios de coordenação específicos. A dopagem em matrizes sólidas semicondutoras com íons lantanídeos pode levar à emissão do tipo luminescência. Este fenômeno é oriundo de transições eletrônicas entre os orbitais 4f, os quais estão em camadas mais profundas do átomo e protegidos pelos elétrons das camadas 5s e 5p. Em alguns casos, a luminescência é função do grau de distorção destes sítios. Algumas estruturas cristalinas como os óxidos espinélio do tipo inverso (ETI) apresentam grande potencial de aplicação tecnológica, embora possuam um elevado grau de complexidade do fator de ocupação de sítios. Assim, por exemplo, o desenvolvimento de soluções sólidas em ETI com propriedades otimizadas ou inovadoras requer o conhecimento dos mecanismos e características da ocupação destes sítios. Os ETI compõem-se de óxidos policátions, onde um cátion de menor valência ocupa dois sítios de coordenação na estrutura, enquanto que o cátion de maior valência ocupa um único sítio de coordenação. Desta forma os ETI são materiais promissores para aplicação do método de análise estrutural utilizando-se TR como sondas estruturais. Sistemas óxidos com estrutura ETI (AB_2O_4) podem apresentar propriedades magnéticas, elétricas, catalíticas, sensoras de temperatura e gás, ainda com importantes aplicações em pigmentos, refratários, materiais catalíticos e cerâmicas eletrônicas. Uma nova cerâmica eletrônica à base de um óxido ETI é aquela que utiliza zinco e antimônio. O espinélio antimoniato de zinco com fórmula estequiométrica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ exibe características semicondutoras, como comportamento varistor e coeficiente de temperatura negativo NTC [2-4]. $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ cristaliza na estrutura ETI, na qual 8 das posições tetraédricas são ocupadas por Zn^{2+} e 16 das posições octaédricas, por Sb^{5+} e Zn^{2+} ao acaso, ver Figuras 1 e 2.

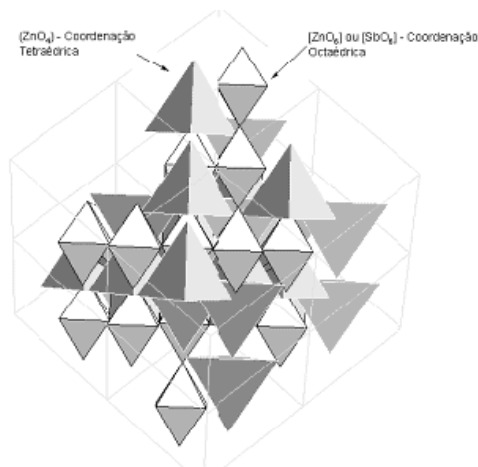


Figura 1 - Representação da estrutura da célula unitária destacando os tetraedros e octaedros do espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, gerada a partir dos dados cristalográficos no software CaRine Crystallography®.

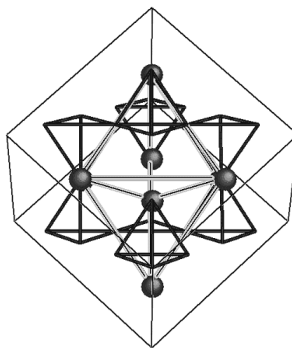


Figura 2 - Representação por ligações dos tetraedros e octaedros numa célula unitária do espinélio $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, gerada a partir dos dados cristalográficos no software CaRIne Crystallography®.

Esta fase apresenta uma interessante característica intrínseca aos espinélios: formar uma solução sólida com grande variedade de cátions e com elevado grau de substituição, o que confere a cada uma propriedades físicas e químicas distintas da fase original ou estrutura hospedeira [5].

O objetivo deste trabalho é a caracterização de soluções sólidas semicondutoras do $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ com íons TR adequadas à investigação da influência destes íons nas características estruturais através do monitoramento de propriedades espectroscópicas. O potencial destas soluções sólidas semicondutoras como material luminescente será avaliado.

Para a preparação da cerâmica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, utilizou-se o método Pechini, também conhecido como método dos complexos ou precursores poliméricos, sendo utilizado na obtenção de pós cerâmicos por síntese química. O processo foi desenvolvido por Pechini, com o intuito de desenvolver pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil. A idéia fundamental do método Pechini é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos. A imobilização de complexos metálicos em uma rede polimérica orgânica rígida pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade química [5,7].

Soluções sólidas com estequiometria $\text{Zn}_4\text{TR}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (TR = Ce^{3+} e Pr^{3+}), cujos índices foram calculados considerando-se compensação de cargas, foram previamente obtidas a partir do método Pechini modificado, onde nitrato de zinco e dos TR e óxido de antimônio foram solubilizados a quente na presença de ácido cítrico, etileno glicol e solução de ácido nítrico e deixados em aquecimento sob agitação para formação da resina polimérica. A resina foi então calcinada em atmosfera de ar dinâmica a 350 °C por 1 hora formando o carvão precursor, o qual foi moído até malha 350 mesh. Este material moído rico em carbono consiste no precursor, o qual foi calcinado a 1020 °C por 1 hora em atmosfera dinâmica de oxigênio.

Estudos preliminares de difratometria de raios-X indicaram que em ambos os casos, as amostras apresentam estrutura similar ao do composto $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ não dopado, ou seja, estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4), ou seja, mesmo com a presença de altas porcentagens dos íons TR não há alteração da simetria ou formação de novas fases. A caracterização espectroscópica das soluções sólidas foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por espectroscopia de luminescência.

A partir dos espectros de absorção na região do IV, Figura 3, observa-se duas bandas mais intensas com máximos em torno de 669 e 494 cm^{-1} . O composto puro $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, anteriormente estudado [5], ao ser preparado nas mesmas condições das amostras dopadas, apresentou duas bandas largas de absorção em 644 e 463 cm^{-1} as quais foram atribuídas à fase espinélio invertido. Desta forma, o pequeno deslocamento observado com relação às posições das bandas de absorção identificadas nas soluções sólidas sugere a substituição TR nas posições tetraedrais e/ou octaédrais do espinélio. O caráter difuso das bandas de absorção está associado à uma diminuição do grau de cristalinidade da amostra. De fato, bandas de absorção largas e pouco definidas estão associadas a uma diminuição do grau de simetria na estrutura cristalina, indicando algum grau de desordem na estrutura.

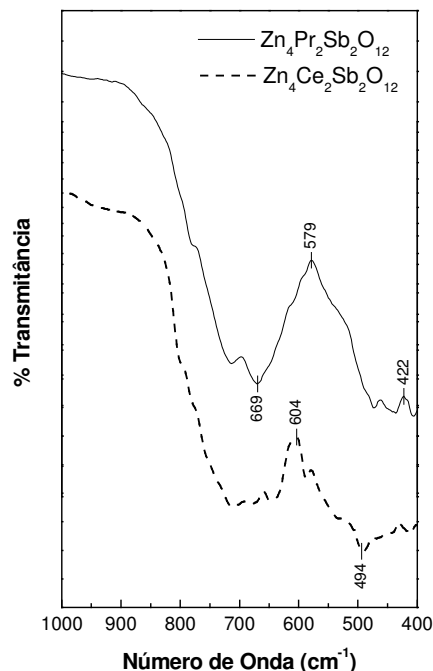


Figura 3 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos para as soluções sólidas $\text{Zn}_4\text{Pr}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ e $\text{Zn}_4\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

Na Figura 4 tem-se o espectro de luminescência gerado por excitação com comprimento de onda de 271 nm. No espectro da amostra dopada com Pr^{3+} , $\text{Zn}_4\text{Pr}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, identifica-se a presença de transições mais finas características deste íon na região entre 600 a 700 nm. Também, uma banda de luminescência larga na região de maior energia, centrada em 524 nm. Em função da baixa intensidade de emissão luminescente, esta banda larga pode ser originária do espalhamento de luz e/ou fenômeno de luminescência intrínseca da matriz.

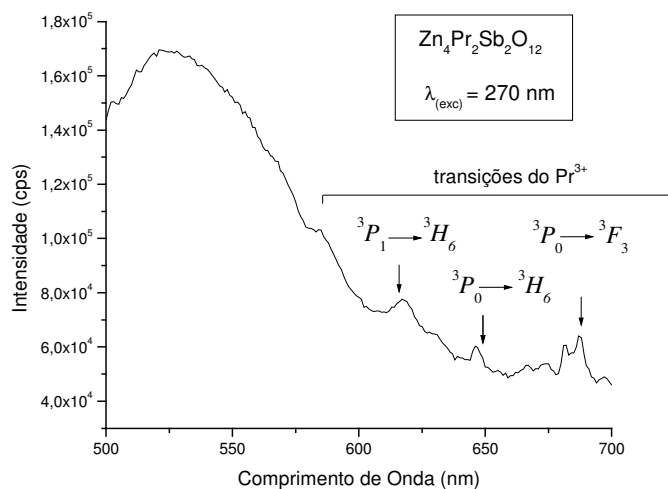


Figura 4 – Espectro de emissão a temperatura ambiente da solução sólida $\text{Zn}_4\text{Pr}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

Na amostra dopada com Ce^{3+} , $\text{Zn}_4\text{Ce}_2\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, não foi possível a observação de bandas características deste íon no estado de oxidação (III). A supressão da luminescência pode ocorrer por efeito

de concentração ou a estabilização na rede de espécies Ce(IV). No caso do efeito de concentração, a alta taxa de substituição pode viabilizar interações mútuas. Considerando a estabilização de espécies Ce(IV), a preparação da solução sólida em atmosfera de caráter oxidante deve alterar o estado de valência estabilizando o estado de oxidação (IV).

A substituição de cátions Zn^{2+} por íons TR no semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ é viável. O material exibe potencial como estrutura hospedeira para materiais luminescentes, uma vez que foi possível observar a luminescência do íon Pr^{3+} , mesmo estando em concentração elevada na estrutura da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$. O comportamento observado, propicia uma grande perspectiva para trabalho futuros. A preparação da matriz sem dopagem nas mesmas condições para verificação da natureza da banda larga observada na amostra dopada com Pr^{3+} , assim como a diminuição do grau de substituição de forma a evitar o efeito de supressão da luminescência são investigações promissoras. A substituição do íon TR por Eu^{3+} como dopante é uma alternativa para efetivação do uso de íons TR como sonda estrutural, uma vez que este íon possui propriedades espectroscópicas bastante conhecidas para atuar como sonda, podendo indicar características estruturais a partir da ocupação preferencial de sítios da estrutura ETI.

Agradecimentos : FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, e UNESP/PROGRAD

Referências Bibliográficas

- [1] MARTINS, Tereza S; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Rev. Química Nova**. São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, nov. 2004.
- [2] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI S. New evidence of grain boundary phenomenon in $Zn_7Sb_2O_{12}$ ceramic: an analysis by Spectroscopy, *Mat. Lett.*, v. 50, n. 6, p. 322-327, 2001.
- [3] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI S. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $Zn_7Sb_2O_{12}$ type phase. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, n. 3, 451- 453, 2002.
- [4] NOBRE, M.A.L. Grain boundary electric characterization of $Zn_7Sb_2O_{12}$ semiconducting ceramic: a negative coefficient thermistor. *J. Appl. Phys.*, v. 93, n. 9, p. 5576-5581, 2003.
- [5] NOBRE, M.A.L. Estudo da 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 de Físico-Química). - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.
- [6] GAMA, L. *et al.* Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$. **Rev. Cerâmica**, [s.l] v. 46, n. 300, p. 220-224, set. 2000.
- [7] CHAVES, A.C. *et al.* Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4). **Rev. Cerâmica**, [s.l] v. 51, [s.n], p. 296-301, 2005.