

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA DE PÓS DE $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ SINTETIZADOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E MÉTODO PECHINI

M. A. Ribeiro¹, R. Torquato¹, A. N. Simões¹, A. C. F. M. Costa¹, R. H. G. A. Kiminami²,
L. Gama^{1*}

*Autor correspondente: anacristina@dema.ufcg.edu.br

¹ Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil,
Fone/Fax: (83) 3310-1178.

² Departamento de Engenharia dos materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos SP, Brasil.

RESUMO

O óxido de zinco devido sua característica piezométrica e eletro-óptico possibilita seu uso em aplicações como sensor químico, varistor, filmes finos transparentes condutores e DMS. Assim, este trabalho se propõe em avaliar e comparar as características estruturais e morfológicas de pós nanométricos de $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ sintetizados por síntese química de reação de combustão e método Pechini. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e BET. Os dados de DRX mostraram para ambos os métodos estudados a presença da fase ZnO de estrutura hexagonal sem presença de segunda fase. Os pós sintetizados por reação de combustão apresentaram 9% de redução da cristalinidade e 42% de aumento da área superficial em comparação com os pós preparado pelo método Pechini. A análise morfológica dos pós mostrou que ambos os métodos produzem pós com formação de aglomerados de característica moles constituídos por nanopartículas.

Palavras-chaves: ZnO-Mn, método Pechini e reação de combustão, nanopartículas.

1. INTRODUÇÃO

Os circuitos integrados e os dispositivos ultra-rápidos usados hoje em dia são, em sua maioria, feitos de semicondutores. O sucesso destes dispositivos está no controle dos elétrons no material devido a sua *carga*. Por outro lado, o armazenamento de informação, fundamental na tecnologia da informação (TI), é feito por meio de gravações magnéticas em *hard disks*, fitas magnéticas ou discos magnetos-ópticos. Neste processo o *spin* do elétron tem uma importância fundamental. É natural que pensemos nos progressos que seriam feitos caso tanto o spin quanto a carga dos elétrons pudessem ser controlados em um mesmo material. Teríamos a possibilidade de usar a capacidade de armazenar informação e de processar dados, simultaneamente. Há razão para que isto não tenha se realizado tão facilmente até agora é que os semicondutores utilizados em dispositivos (por exemplo, silício e o germânio), não possuem íons magnéticos, não possuindo, portanto, propriedades magnéticas relevantes ⁽¹⁾.

Então, a questão é: como fazer destes semicondutores materiais magnéticos? a resposta está no uso de uma das grandes vantagens dos semicondutores, isto é, a possibilidade de dopar o material com a introdução de impurezas doadoras de elétrons (tipo-*n*) ou aceitadoras de elétrons (tipo-*p*). Esta estratégia pode ser utilizada para introduzir materiais magnéticos como dopantes em semicondutores não magnéticos tornando-os magnéticos. Esta categoria de semicondutores é chamada de semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Os DMS foram estudados inicialmente em semicondutores do grupo II-VI, temos como exemplo o óxido de zinco (ZnO), o qual é por natureza não-magnético, mas com dopagem de metais de transição e concentrações controladas podemos transformá-lo em um material semicondutor com comportamento ferromagnético ⁽²⁾.

O óxido de zinco (ZnO), é um material atrativo para eletrodos transparentes porque apresenta um gap de banda larga ($E_g = 3,37$ eV) e é um excelente semicondutor para fabricação de dispositivos emissores de luz UV, células solares, sensores de gás, osciladores ultrassônico, transdutores e varistores etc ⁽³⁾. Além disso, os cristais de ZnO são termocrômicos, ou seja, mudam de cor ao serem aquecidos e retornam a cor original quando são resfriados ⁽⁴⁾, e que possui alta estabilidade mecânica e térmica ⁽⁵⁾ e é muito mais resistente aos danos de radiação do que outros materiais semicondutores tais como Si, GaAs, CdS e GaN ⁽⁶⁾.

Nas últimas décadas, o estudo dos métodos de fabricação de materiais com dimensões nanométricas tem despertado grande interesse de pesquisadores no mundo todo. Fundamentalmente, esta motivação é impulsionada pela necessidade de compreensão e manipulação de propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, tais como elétricas, ópticas e magnéticas, as quais normalmente não são encontradas nos materiais com estruturas de dimensões micrométricas. A cada variação de fatores tais como combinação de diferentes materiais, geometria (sistemas cristalográficos) das estruturas e técnicas de fabricação (processamento) utilizada cria-se novos materiais ou modificam-se os já existentes em busca de propriedades melhores com baixo custo de fabricação ⁽⁷⁾. Porém em escala de laboratório vários métodos químicos a úmido têm sido estudados visando a obtenção de pós com alto controle da homogeneidade química, pureza, fase desejada e principalmente nanopartículas.

Dentre entre os principais métodos existentes, pode-se citar: coprecipitação ⁽⁷⁾ reação de combustão ⁽³⁾, sol-gel ⁽⁸⁾, spray-drying ⁽⁹⁾, síntese hidrotérmica, ⁽¹⁰⁾ e o método Pechini ⁽¹¹⁾. Destes métodos a síntese por reação de combustão e o método Pechini destacam-se por serem métodos simples (não necessitam de aparelhagem sofisticada), produzem pós com partículas nanométricas, elevada homogeneidade química, alta pureza, os aglomerados formados são fracos (fácil de desaglomerar) e possibilitam a obtenção da fase desejada.

Desta forma, este trabalho propõe caracterizar estruturalmente e morfologicamente pós de $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ sintetizados por reação de combustão e método pechini e realizar uma análise comparativa entre ambos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A Tabela I apresenta os reagentes utilizados nesta pesquisa, assim como também suas fórmulas químicas, a pureza dos reagentes, as massas moleculares e os respectivos fornecedores.

Os equipamentos utilizados foram becker de 250ml, termômetro, agitador magnético, placa de aquecimento da Macro Química (MQAMA - 301) com agitação magnética e forno tipo mufla modelo EDG3P-S (3000).

Tabela I – Reagentes, fórmula química, pureza e fornecedor para obtenção dos pós de ZnO dopados com manganês.

Reagentes	F.Química	Pureza (%)	M.Molecular (g/mol)	Fornecedor
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	297,48	ALDRICH
Nitrato de manganês	$Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$	98	290,44	ALDRICH
Uréia	CH_4N_2O	98	60,06	VETEC
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99	210,14	NUCLEAR
Etileno glicol	$OHCH_2CH_2OH$	99	62,07	ECIBRA

2.2. Métodos

2.2.1. Reação de Combustão

A síntese dos pós de ZnO dopado com Mn^{2+} foi obtida usando como agentes oxidante e fonte de cátions nitratos metálicos de zinco e manganês e a uréia como agente redutor de modo a formar uma solução redox. A estequiometria da composição inicial foi estabelecida de acordo com valência total dos reagentes oxidantes e redutores pela teoria dos propelentes e explosivos JAIN em 1981. A mistura redox foi misturada e submetida ao aquecimento direto em uma resistência espiral (temperatura aproximada 600°C) até atingir a auto-ignição (combustão) e conseqüentemente a obtenção do pó. Em seguida o produto da reação (flocos porosos) foram desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 45 μm). A temperatura de reação de combustão foi determinada utilizando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 $\pm 2^\circ C$). O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada.

2.2.2. Método Pechini

Na síntese pelo método Pechini, o pó foi obtido da seguinte forma: o ácido cítrico foi adicionado à água a uma temperatura de 70°C, em seguida se adicionou cátions de zinco, depois cátions de manganês, e por último, o etileno glicol numa proporção de 40/60%. A solução foi aquecida até a temperatura final de 120°C contribuindo para a formação da resina. Esta foi pirolisada a uma temperatura de

400^oC/1h. Este tratamento foi realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise o material obtido foi moído em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado na temperatura de 500^oC/1h.

2.2.3. Caracterização dos Pós

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), para identificação das fases presentes, medidas de parâmetros de rede. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico das reflexões basais principais de raios-X (d_{101}), (d_{100}), (d_{002}), (d_{110}), (d_{103}), (d_{112}), (d_{102}), e (d_{201}) por meio do alargamento dos picos de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a fórmula de Scherrer ⁽¹³⁾. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff ⁽¹⁴⁾. Os resultados de área superficial e curvas de adsorção/dessorção por N₂ foram obtidos em um equipamento ASAP 2010 v.5.02. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial usando a equação proposta por Reed ⁽¹⁵⁾. Para a análise dos resultados será utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller, assim também como as curvas padrões para análise comparativa fornecida pela IUPAC ⁽¹⁶⁾. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Philips, XL30 FEG SEM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 01, mostra os difratogramas de raios X dos pós de Zn_{0,9}Mn_{0,1}O, obtidos por reação de combustão e método Pechini, espectros (a) e (b), respectivamente.

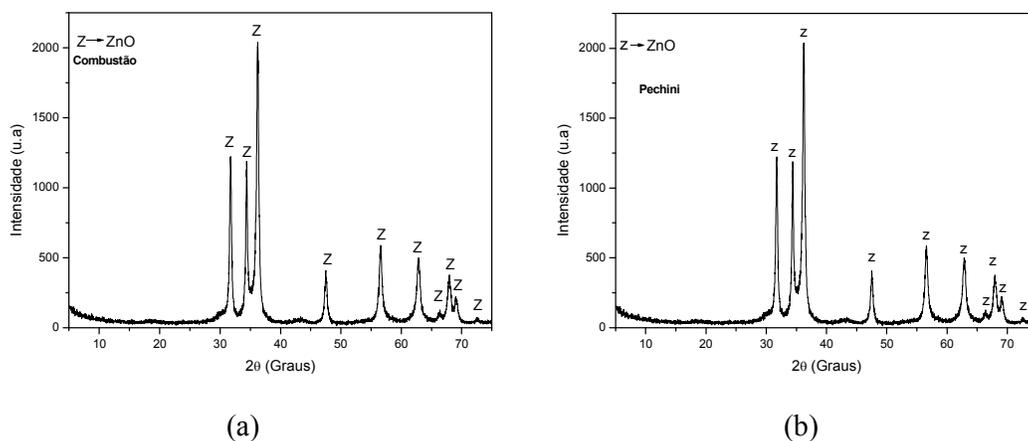


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos pós de $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ obtidos por reação de combustão e por Pechini.

Pela análise dos difratogramas de raios-X acima se pode observar uma única fase de ZnO (JCPDS 36-1451) de estrutura hexagonal típica da wurtzita, tanto para as amostras obtidas pelo método da combustão quanto por Pechini. Com isso, tem-se a formação de semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Pode-se observar também que os picos possuem uma boa largura o que denota o caráter nanométrica destes pós. A Tabela 1 mostra as características estruturais e morfológicas do pó de ZnO dopado com Mn^{2+} sintetizados por reação de combustão e método Pechini.

Tabela 1 - Tamanho de cristalito, área superficial e tamanho de partícula.

Método Pechini			Reação de Combustão		
Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de partículas D _{BET} (nm)	Tamanho de Cristalito D _{DRX} (nm)	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de partículas D _{BET} (nm)	Tamanho de Cristalito D _{DRX} (nm)
43,86	24	22	25,64	41	20

Avaliando os resultados de tamanho de cristalito, pode-se observar que estes não demonstrou diferença muito significativa em relação aos métodos de síntese utilizados para obtenção dos pós de ZnO:Mn. Com relação a área de superfície e tamanho de partícula pode-se observar que o pó preparado pelo método Pechini resultou em valor aproximadamente duas vezes maior que a área de superfície e tamanho de partícula obtido para o pó sintetizado por reação de combustão. Isto mostra que o pó preparado por reação de combustão é constituído de partículas

maiores, aglomeradas e possivelmente com baixa porosidade interpartícula que o pó preparado pelo método Pechini.

A Figura 2 mostra as curvas de adsorção/dessorção obtidas pela análise textural de adsorção de N_2 para as amostras de ZnO obtidos tanto por reação de combustão e método Pechini.

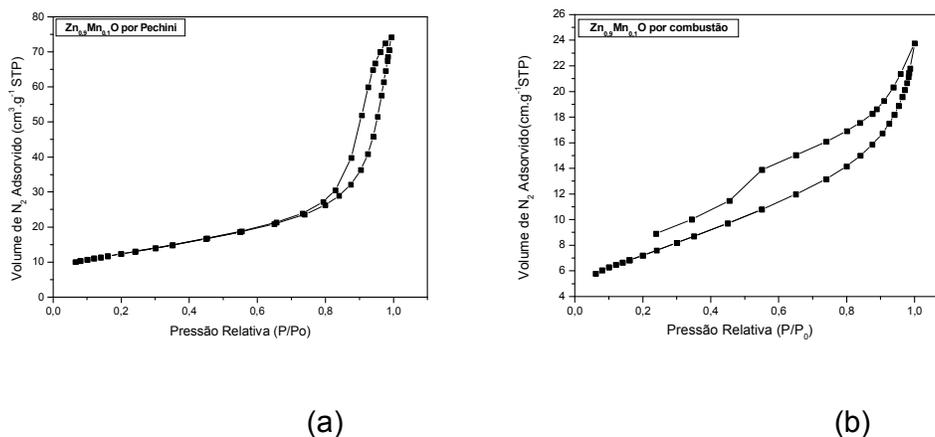


Figura 2 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos pós de ZnO dopado com 0,1 mols de Mn^{2+} obtidos pelo método Pechini e por reação de combustão.

Baseados nas curvas de adsorção/dessorção acima, podemos observar que a amostra de ZnO obtida pelo método Pechini, é caracterizada por partículas constituídas de microporos e mesoporos e são classificadas como sendo do tipo II e do tipo III respectivamente, com loop de histerese do tipo H1 que é característica de materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. Com relação a amostra de ZnO obtida por reação de combustão, pode-se ver ainda, que estas as partículas são bem mais grosseiras que as partículas obtidas pelo método Pechini, o que leva a formação de mesoporos em maior quantidade, os quais dificultam o processo de dessorção, não possibilitando, desta forma, o fechamento da curva. Sendo estas classificadas como do tipo III respectivamente.

A Figura 3 mostra as micrografias dos pós de ZnO dopado com Mn^{2+} obtidos por reação de combustão e por Pechini.

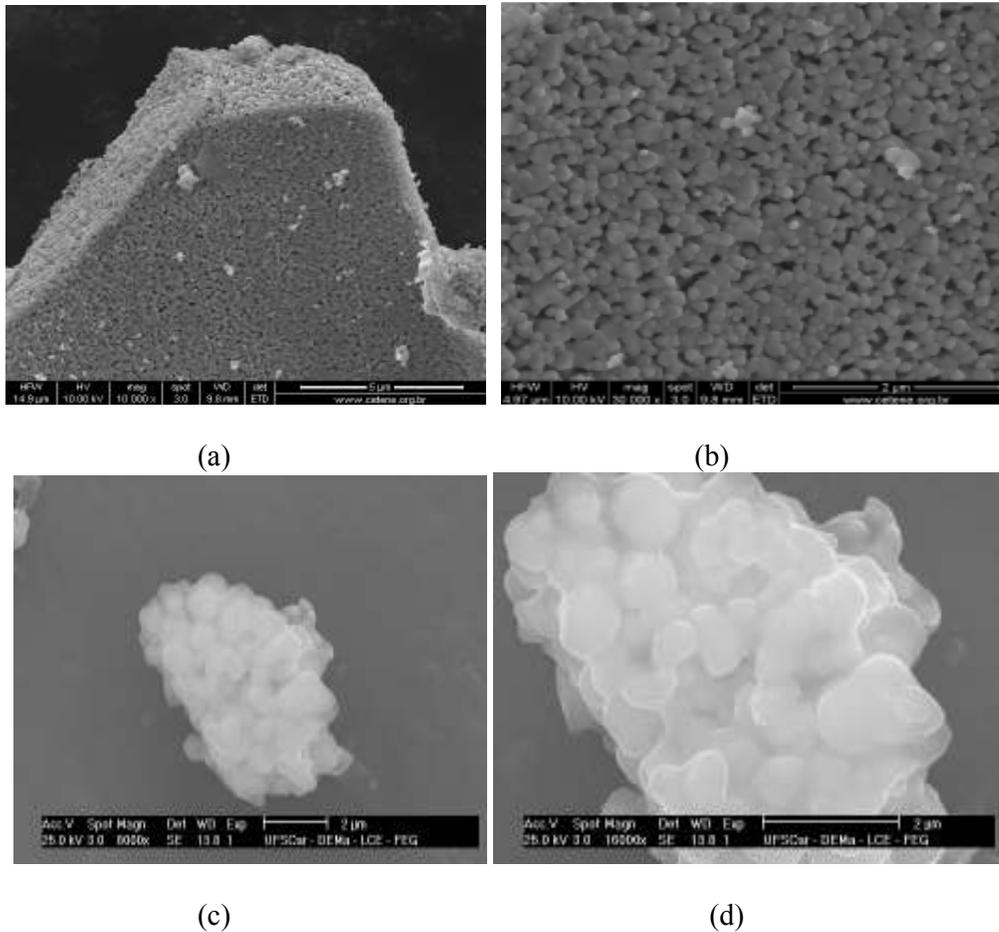


Figura 3: MEV dos pós de óxido de zinco dopado com manganês, (a) e (b) $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ obtido pelo método pechini com aumento de 10K e 30K, respectivamente; (c) e (d) $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ obtido por reação de combustão com aumento de 8K e 16K, respectivamente.

Pela análise das micrografias acima podemos afirmar que os pós obtidos pelo método Pechini apresentam aglomerados maiores que $5\ \mu\text{m}$ de forma irregular (Figura 3a) e de fácil desaglomeração, constituídos de partículas ligadas por forças fracas de Van der Waals (sem formação de pré-sinterização) menores que $100\ \text{nm}$ (Figura 3b). Enquanto, que os pós sintetizados por reação de combustão mostraram morfologia constituída de aglomerados densos em torno de $5\ \mu\text{m}$, ou seja, aglomerados formados por partículas com início de pré-sinterização (mostrando formação de pescoço), o que resulta em baixa porosidade interpartícula e constituídos de partículas aproximadamente esféricas de tamanho variando entre $100\ \text{nm}$ ($0,1\ \mu\text{m}$) e $1000\ \text{nm}$ ($1\ \mu\text{m}$) (Figura 3d).

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir através dos dados apresentados que: ambos os métodos foram viáveis na obtenção de pós de ZnO. A difração de raios-X das amostras mostrou a formação da fase ZnO como fase principal, para ambos os métodos de síntese estudados. O tamanho de cristalito das amostras obtidas tanto pelo método Pechini quanto pelo método da combustão se apresentaram praticamente constantes. Os pós obtidos por reação de combustão apresentou tamanho de partícula 42% superior ao tamanho de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini. Para ambos os métodos de síntese, os pós obtidos apresentaram partículas de tamanhos nanométricos, porém, o método Pechini possibilitou a formação de aglomerados de característica moles e de aspectos poroso, enquanto o método de reação de combustão levou a formação de pós constituídos de aglomerados densos formados por partículas pré-sinterizadas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a RENAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Prinz, G. A. "Magnetoelectronics", **Science**, v.282, p. 1660 – 1663, 1998.
2. OHNO, H. "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic", **Science** v. 281, 951 -1998;
3. COSTA, A.C.F.M., RAMALHO, M.A.F., NEIVA, L.S., ALVES-JR, S., KIMINAMI, R.H.G.A., GAMA, L., "Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini", **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.
4. ARIAS, S.E.G., "**Nanoestruturas de ZnO altamente luminescentes: Síntese e Caracterização**", Dissertação (em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro 2007.
5. WANG, J. & GAO, L., "Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties", **Journal Materials Chemicals**, v.13, p. 2551-2554, 2003.

6. REYNOLDS, D.C., LOOK, D.C., JOGAI, B., "Fine structure on the green band in ZnO". **Journal Applied Physics**, v.89, p. 6189-6191, 2001.
7. SMITH, D. L., Thin-Film deposition. **McGraw-Hill**, p.1, 1995.
8. DHOLAM, R.; PATEL, N.; ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.6896-6903, 2008.
9. MACHADO, F.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Cinética de sinterização de ZnO preparado pelo método de freeze-dried. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002, São Paulo. Anais do **46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**.
10. WANG, J.; GAO, L. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires. **Solid State Communications**, 132, p. 269-271, 2004.
11. GAMA, L., "**Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ com Níquel Pelo Método Pechini**", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado.
12. JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture. **Combustion and Flame**, v.40, p.71-79, 1981.
13. H. KLUG, L. ALEXANDER, "X-Ray Powder Procedures" Wiley, New York, 1962, p. 491.
14. LOUER, D.; ROISNEL, T. Dicvol91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, **Campus de Beaulieu**, France, 1993.
15. REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, 1996, **New York**; John Wiley & Sons.
16. BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. "On a theory of the van der Waals adsorption of gases", **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723 -1732, 1940.

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ POWDER SYNTHESIZED BY COMBUSTION REACTION AND PECHINI METHOD

ABSTRACT

Zinc oxide, due to the piezoelectric and electro-optical characteristics, is used in application such as, chemical sensor, varistor, transparent conductive thin film and DMS. The aim of this work is to evaluate and compare structural and morphological characteristics of nanometric powders of $Zn_{0,9}Mn_{0,1}O$ prepared by chemical synthesis of combustion reaction and Pechini method. The powders were characterized by XRD, SEM and BET. The XRD data shown to both studied method the presence of ZnO phase with hexagonal structure and without second phase. The powder prepared by combustion reaction presented 9% of reduction in crystallinity and 42% of increase in surface area in comparison with the powder prepared by Pechini method. The morphological analysis of the powder showed that both method produce powders with soft agglomerates constituted by nanosize particles.

Keywords: Mn-ZnO, Pechini method, combustion reaction and nanoparticles.

