

Efeito de compensação de carga na luminescência com excitação UV ou raios X do composto $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$.

Vagner Antonio Moralles¹ (IC)*, João Henrique Saska Romero¹ (PG), Marco Aurélio Cebim¹ (PQ), Marian Rosaly Davolos¹ (PQ). *vagner_gner@yahoo.com.br.

¹UNESP-Instituto de Química- Departamento de Química Geral e Inorgânica- Laboratório de materiais Luminescentes. Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-060, Araraquara-SP.

Palavras Chave: tungstato, luminescência, XEOL.

Introdução

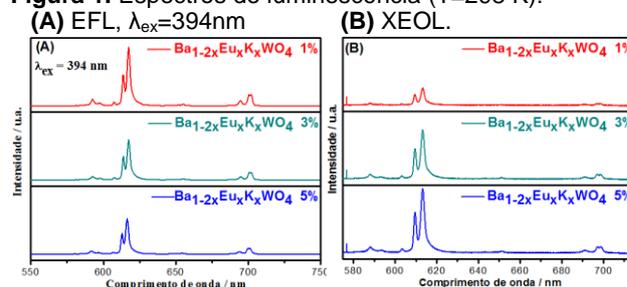
Compostos que apresentam estrutura tetragonal tipo Scheelita, como o MWO_4 ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ e Ba^{2+}) são extensamente estudados para dispositivos eletro-ópticos como lasers de estado sólido e fibras ópticas ou emissores na região UV-VIS quando excitados por raios-X. As propriedades ópticas dessas matrizes dopadas com terra-raras trivalentes (TR^{3+}) são sinérgicas e no caso do Eu^{3+} fornece informações sobre a simetria local. Para manter a eletroneutralidade na troca de um íon M^{2+} por um TR^{3+} pode-se utilizar a codopagem com um metal alcalino (M^+), assim dois cátions M^{2+} são substituídos por um TR^{3+} e um M^+ . ROMERO et al.^{1,2}, observaram que o composto $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ só apresenta emissão quando excitado por feixes de raios X, se o íon Eu^{3+} estiver em sítios sem centro de inversão. Entretanto, quando codopado com Li^+ , o composto apresenta emissão independentemente do sítio de ocupação dos íons Eu^{3+} . Este trabalho propõe substituir o íon Li^+ pelo K^+ , que possui raio iônico maior e, portanto, menor mobilidade, o que pode interferir em propriedades estruturais (simetria local) e ópticas dos compostos. Foram obtidos os compostos $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$ com diferentes % em mol, 1 ou 3 ou 5%, pelo método Pechini modificado, com tratamento térmico a 1100°C por 4 h em atmosfera estática de ar, e caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopias vibracionais, de absorção no infravermelho (IV), e de espalhamento Raman (RAMAN), espectroscopias eletrônicas de reflectância difusa (ERD), de luminescência com excitação UV (EFL) e com excitação por raios X (XEOL).

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação do $BaWO_4$ com estrutura tipo Scheelita em todas as amostras. O aumento da concentração de Eu^{3+} e K^+ aumentam os valores da largura à meia altura (FWHM) da reflexão do plano (112) característico da Scheelita indicando maior desordem estrutural e/ou diminuição de tamanho de cristalito. Os espectros de excitação das amostras ($\lambda_{em} = 617$ nm) apresentam uma banda larga na região de 250 a 320 nm referente às transições de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, e

bandas finas na região 350 a 540 nm, referentes às transições 4f-4f do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão com excitação UV, $\lambda_{ex} = 394$ nm (Fig.1A) independentemente da concentração apresentam bandas características do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria, sem centro de inversão, uma vez que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são mais intensas que as $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Ademais o aumento da quantidade de dopante e codopante diminui qualitativamente a intensidade da emissão, consequência da supressão por concentração. No entanto, nos espectros XEOL (Fig.1B) o aumento da quantidade de íons Eu^{3+} e K^+ no composto aumenta qualitativamente a intensidade de emissão. Este efeito está associado ao aumento do número de defeitos no material, essencial para o mecanismo de desativação quando a excitação é de alta energia.

Figura 1. Espectros de luminescência (T=298 K):



Conclusões

O aumento dos defeitos em função da quantidade de dopante e codopante, qualitativamente suprime a emissão sob excitação UV, e intensifica a emissão excitada por raios X evidenciando os diferentes mecanismos de ativação e desativação nesses compostos. A troca de Li^+ por K^+ tem efeito marcante no comportamento espectroscópico dos compostos.

Agradecimentos

Ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida a VAM. À FAPESP pelo financiamento dos equipamentos.

¹ ROMERO, J.H.S., et al. Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34.,2011, Florianópolis. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2011.

² ROMERO, J.H.S. et al. Effects of Eu^{3+} concentration on UV or X-ray excited luminescence of $BaWO_4:Eu^{3+}$ and $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$ (enviado para publicação).