

Influência morfológica e estrutural da variação do tempo de calcinação na obtenção de $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) via sol-gel para LEDs brancos

Airton G. B. Junior (IC)^{1*}, Diego A. Ceccato (PG)¹, Sergio A. M. Lima (PQ)¹ e Ana M. Pires (PQ)¹.

*airton.germano.junior@gmail.com

1. Depto. Fís., Quím. e Biol. – FCT – UNESP, R. Roberto Simonsen, 305 – CEP 19060-900 Presidente Prudente-SP.

Palavras Chave: Silicato, Európio(III), Sol-gel, LEDs.

Introdução

O luminóforo $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) é um emissor vermelho eficiente com potencial aplicação em LEDs brancos em substituição às lâmpadas fluorescentes atuais por possuir maior tempo de vida útil e menor impacto ambiental¹. O luminóforo pode ser sintetizado via sol-gel a partir da hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) utilizando a catálise ácida, técnica que permite o controle do tamanho e morfologia das partículas². Estudos anteriores indicam que esta síntese pode acarretar na formação da fase espúria BaCO_3 , que pode agir como desativador da luminescência do íon Eu^{3+} devido ao acoplamento vibrônico entre o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon $\text{Eu}(\text{III})$ e os osciladores C-O da fase BaCO_3 , ocorrendo perda de energia na forma de processos não radiativos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi monitorar o efeito da variação do tempo de calcinação da síntese do luminóforo na composição do pó quanto à fração de fase espúria BaCO_3 e também influência na morfologia e estrutura do produto obtido.

Resultados e Discussão

Ba_2SiO_4 , dopado isoeletronicamente com 5% de Eu^{3+} , foi sintetizado a partir de acetato de bário, acetato de európio, ácido acético e TEOS formando uma fase xerogel. O xerogel foi calcinado a 1100 °C por 2, 3 e 4 horas, obtendo-se três amostras que foram analisadas via difração de raios X (DRX), Figura 1, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2 e mapeamento químico via espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Resultados de difração de raios X indicam a formação da fase de interesse $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ para as três amostras, com formação da fase espúria BaCO_3 (witherita). Cálculos de tamanho de cristalito através do método de Scherrer, Tabela 2, indicam crescimento preferencial em relação a específicos planos cristalográficos da fase Ba_2SiO_4 em função do tempo de calcinação. Um estudo qualitativo realizado comparando a intensidade do plano (2 0 0) da fase Ba_2SiO_4 , que não apresentou crescimento preferencial, com o plano (2 1 0) da fase BaCO_3 sugere que o aumento do tempo de calcinação diminui a fração da fase BaCO_3 na mistura final, Tabela 1. Resultados de MEV, Fig 2, apontam que em todas as amostras são observados aglomerados de partículas que apresentam na superfície nanofios atribuídos ao crescimento preferencial de nanocristais, que podem funcionar como pontos

precursores para a formação de estruturas fibrosas. O mapeamento químico de C, Ba, Eu e Si, realizado via EDS indica que o aumento do tempo de calcinação diminui a concentração de carbono na superfície dos materiais até zero, na amostra calcinada por 4 horas, corroborando com os dados obtidos via DRX.

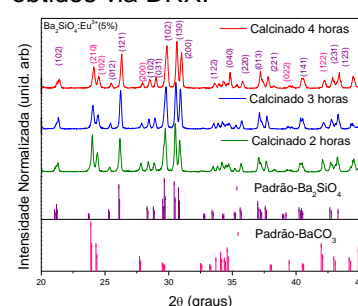


Tabela 1. Razão da intensidade dos planos (2 1 0) (BaCO_3) e (2 0 0) (Ba_2SiO_4)

Tempo (h)	I_{210}/I_{200}
2	0,59
3	0,63
4	1,16

Figura 1. DRX para amostras calcinadas a 1100 °C.

Tabela 2. Tamanho de cristalito via equação de Scherrer.

	Tamanho de Cristalito (nm)				
	(1 2 1)	(1 0 2)	(1 3 0)	(2 0 0)	(0 1 3)
2 h	51,13	36,48	50,30	48,00	40,03
3 h	34,09	34,35	47,20	48,00	40,03
4 h	49,30	34,94	47,58	48,08	40,04

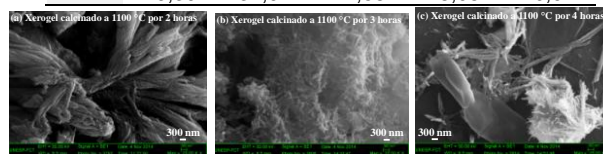


Figura 2. Imagens de MEV para amostras calcinadas a 1100 °C.

Conclusões

O tempo de calcinação na obtenção do luminóforo tem influência direta na morfologia de Ba_2SiO_4 , indicando em cada amostra crescimento preferencial de nanofios que se organizam na forma de aglomerados de estruturas fibrosas. O aumento do tempo de calcinação na obtenção de Ba_2SiO_4 diminui a concentração da fase espúria BaCO_3 , tornando o material menos susceptível à perdas de energia na forma de processos não radiativos, o que aumenta sua aplicabilidade como luminóforo vermelho em LEDs brancos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPQ e CAPES pelo auxílio financeiro e laboratório multiusuário de MEV (FCT UNESP).

¹ Tang, Y.; Hu, S.; Lin, C.C.; Bagkar, N.C. e Liu, R. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 151108.

² Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Quim. Nova*, **2002**, 25, 27-31.