

## Estudo dos materiais luminescentes $\text{CaTiO}_3:\text{TR}^{3+}$ sintetizados pelo método Sol-Gel

Otávio P. Bezzan<sup>\*1</sup>(IC), Cássio C. S. Pedroso<sup>1</sup>(PG), José M. Carvalho<sup>1</sup>(PG), Maria C.F.C. Felinto<sup>3</sup>(PQ), Jorma Hölsä<sup>1,2</sup>(PQ), Hermi F. Brito<sup>1</sup>(PQ), Lucas C.V. Rodrigues<sup>1</sup>(PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, USP, Av. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade de Turku, FI-20014 Turku, Finlândia.

<sup>3</sup>CQMA, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil.

\*otavio.bezzan@usp.br

Palavras Chave:  $\text{CaTiO}_3$ , Sol-Gel, terras-raras, fotoluminescência.

### Introdução

A química do processo Sol-Gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores em solução. Entre as vantagens do processo Sol-Gel estão a possibilidade do processamento de soluções de diferentes íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{\text{IV}}$  e  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ), obtenção de materiais mais homogêneos e com estequiometria bem definida<sup>1</sup>. Em trabalhos anteriores<sup>2</sup>, foi mostrado que a matriz  $\text{CaTiO}_3$  dopado com praseodímio apresenta luminescência persistente vermelha. Para esse trabalho, outros elementos terras-raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) foram dopados em  $\text{CaTiO}_3$  apresentando diferentes propriedades luminescentes.

### Resultados e Discussão

Os materiais  $\text{Ca}_{0,998}\text{TR}_{0,002}\text{TiO}_3$  (TR: Pr, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy) foram preparados a partir do método sol-gel convencional, utilizando os precursores  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  e nitratos de terras-raras. Os materiais recém-preparados foram calcinados por 5 h a 1000 °C e caracterizados por difração de raios X (DRX), e espectroscopia fotoluminescente e de luminescência persistente.

Através de estudos da difração de raios-X, é possível ver que há formação majoritária da fase perovskita. A estrutura possui octaedros de  $\text{TiO}_6^{2-}$  entrelaçados e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  ocupam os sítios com simetria octaédrica distorcida (Fig. 1). Devido à similaridade dos raios iônicos ( $\text{Ca}^{2+}$ : 1,00 e  $\text{TR}^{3+}$ : 0,86 – 1,03 Å) os íons  $\text{TR}^{3+}$  ocupam os sítios de  $\text{Ca}^{2+}$ .

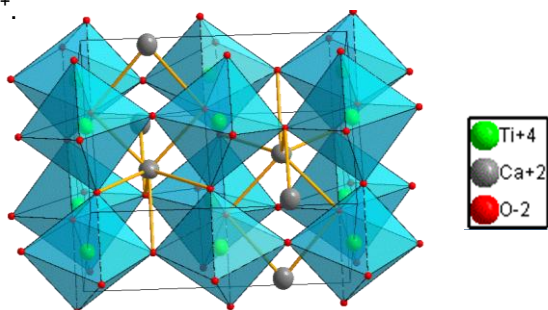


Fig. 1. Estrutura cristalina perovskita do  $\text{CaTiO}_3$  gerado pelo software DIAMOND

Para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , o espectro de emissão apresenta as transições 4f-4f gerando linhas finas, com maior

intensidade em 610 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), conferindo ao material uma coloração vermelha<sup>3</sup>.

Devido à posição dos níveis de energia excitados do íon  $\text{Tb}^{3+}$  que se encontram dentro da banda de condução da matriz  $\text{CaTiO}_3$ , este íon não apresenta sua luminescência verde característica neste sistema.

Por outro lado, os materiais dopados com  $\text{Dy}^{3+}$  exibiram luminescência oriunda de suas transições 4f-4f, resultando em uma emissão amarela.

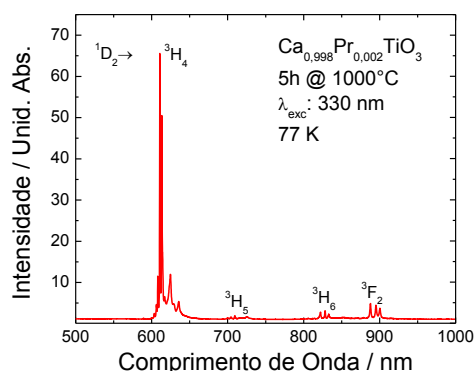


Fig. 2. Espectro de emissão do material  $\text{Ca}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{TiO}_3$  calcinado por 5 h a 1000°C, sob excitação na matriz (330 nm), a 77 K

### Conclusões

Os materiais foram eficientemente preparados pelo método sol-gel, exibindo alta intensidade de luminescência para os dopantes  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ . O modelo de níveis de energia no bandgap do material foi construído, explicando a ausência de luminescência do íon  $\text{Tb}^{3+}$  nesta matriz.

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES

<sup>1</sup> Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*. Heidelberg Springer, 1994, 232 p.

<sup>2</sup> Bezzan, O.P., Pedroso, C.C.S., Rodrigues, L.C.V., Carvalho, J.M., Hölsä, J., Felinto, M.C.F.C., Brito, H.F., 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal-RN, Brasil

<sup>3</sup> Carvalho, J.M.; Latsusaari, M.; Laamanen, T.; Rodrigues, L.C.V.; Hölsä, J.; Felinto, M.C.F.C.; Nunes, L.A.O.; Brito, H.F., 8<sup>th</sup> International Conference on f-Elements, August 26-31, 2012, Udine, Italy