

Investigação do Comportamento de Íons Eu(III) na Estrutura Hospedeira $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ a Partir da Análise Detalhada de Espectros de Luminescência.

* Glenda Gonçalves de Souza (IC), Andreza Cristina Souza Silva (IC), Ana Maria Pires (PQ), Marcos Augusto Lima Nobre (PQ). *souglaterra@gmail.com

Depto. de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Caixa Postal 467, 19060-900, Presidente Prudente, SP.

Palavras Chave: Espinélio, curve fitting.

Introdução

Cerâmicas à base do espinélio inverso $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ vem sendo estudadas devido às suas propriedades elétricas como sensores de temperatura, sendo que podem absorver em sua estrutura grande quantidade de cátions modificando suas propriedades¹. O ajuste de curvas (curve fitting) consiste na determinação de uma curva teórica (ajustada), a qual deve-se igualar à uma série de dados experimentais². Existem vários exemplos da aplicação desta ferramenta na interpretação de curvas geradas e atribuição de bandas, na maioria dos casos, a partir de medidas de difração de raios X³ ou espectroscopia no IV⁴. Neste trabalho investigou-se a luminescência do íon Eu(III) como dopante estequiométrico ou em excesso na matriz do semicondutor $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ preparado a partir do método Pechini modificado em diferentes atmosferas aplicando o método de ajuste de curvas na transição hiper-sensitiva do Eu(III), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Resultados e Discussão

$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ dopado com 1% de Eu(III) ($\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) e contendo 1% em excesso de Eu(III) ($\text{Zn}_7\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) sem manter o meio isoeletrônico¹ obtido pelo método Pechini modificado sob atmosfera de ar ou O_2 foi analisado por espectroscopia de luminescência a temperatura ambiente. Para os espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm relativa à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), no intervalo de 600 a 640 nm referente ao conjunto de bandas atribuídas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, aplicou-se o método de ajuste de curvas utilizando o programa Peakfit, através de funções Gaussianas. Estimou-se número de bandas, larguras médias a meia altura, centro das bandas e áreas. Na Fig. 1 tem-se exemplos de espectros de emissão e o ajuste efetuado e na Tab.1 estão listados alguns dos parâmetros calculados. O número de componentes estimados com relação a uma transição específica pode estar relacionado ao tipo de simetria do sítio ou dos sítios ocupados pelo Eu(III) na estrutura, apesar do espectro ter sido obtido a temperatura ambiente. No caso das amostras com dopagem em condição não

isoeletrônica, a princípio, mais componentes sugere a ocupação de sítios de simetria mais baixa ou de diferentes sítios pelo Eu(III). Naquelas com 1% em excesso de Eu(III) a alta capacidade de absorção de cátions da rede levaria a uma menor distorção local, o que justificaria a identificação apenas de três componentes na transição em questão.

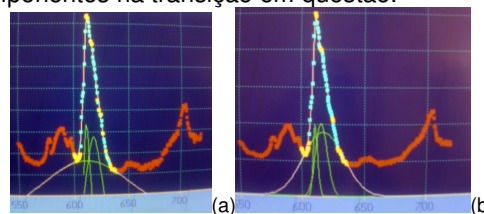


Figura 1 – Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm) de (a) $\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (O_2) e (b) $\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (O_2) com os ajustes das curvas na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Tabela 1. Número de componentes identificadas a partir do ajuste das curvas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu(III).

Amostra (atmosfera de preparação)	Nº de Componentes	R2*
$\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (ar)	4	0,99605146
$\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (O_2)	4	0,99454452
$\text{Zn}_7\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (ar)	3	0,99525108
$\text{Zn}_{6,93}\text{Eu}_{0,07}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (O_2)	3	0,99134969

*R2: confiabilidade do ajuste

Conclusões

A partir do ajuste de curvas e uma análise detalhada de bandas em espectros de emissão das amostras contendo Eu(III) tem-se indícios de que este íon, ao ser inserido na rede do $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, deve ocupar sítios diferentes ou de mais baixa simetria, o que independe da atmosfera de preparação. Um maior grau de distorção local deve ocorrer por defeito substitucional, caracterizado pelo maior desdobramento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu(III).

Agradecimentos

FAPESP, Lab. de Terras Raras – FFCLRP– USP.

¹ Silva, A. C. S., Pires, A. M., Nobre, M. A. L. In: XV Encontro de Química da Região Sul - Química e a interdisciplinaridade. Ponta Grossa : SBQ-Regional SUL/UEPG, 2007. p. QI-046.

² Disponível em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Curve_fitting >. Acesso em: 27 de jul. 2007.

³ Epstein, M. et al., *J Therm Anal Calorim*, **2005**, 82, 585.

⁴ Jena, K.K, et. al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 8801.