

Espectroscopia eletrônica de íons Eu^{3+} em matriz de fosfato de lantânio

Paulo Cesar de Sousa Filho* (PG) e Osvaldo Antonio Serra (PQ) (*pcsfilho@aluno.ffclrp.usp.br)

Laboratório de Terras Raras – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Universidade de São Paulo. Av. Bandeirantes, 3900 – CEP 14040-901 – Ribeirão Preto, SP.

Palavras Chave: Európio, Fosfatos, Luminescência, Espectroscopia, Terras Raras.

Introdução

A estabilidade físico-química e as características estruturais favoráveis tornam os fosfatos de terras raras matrizes apropriadas para íons lantanídeos luminescentes. O fosfato de lantânio, por exemplo, é frequentemente estudado como matriz para íons Tm^{3+} e é amplamente aplicado em luminóforos verdes^[1,2]. Dessa forma, a compreensão do comportamento espectroscópico de íons lantanídeos nessa matriz é fundamental para o desenvolvimento de novos luminóforos e para o aprimoramento dos atuais. Nesse trabalho, buscou-se a avaliação do perfil espectral de íons Eu^{3+} em matriz de LaPO_4 , de modo a se obterem informações sobre a natureza química dos sítios ocupados pelos centros ativadores.

Resultados e Discussão

O luminóforo $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{PO}_4$ foi sintetizado através de precipitação hidrotermal (~200 °C, 4 h), a partir de soluções aquosas contendo nitratos de terras raras e tripolifosfato de sódio^[2]. A análise de DRX mostra que, após tratamento térmico a 900 °C, o fosfato assume a estrutura monoclinica da monazita ($\text{P2}_1/\text{m}$), que permite a ocorrência de sítios cristalográficos de simetrias C_s , C_i e C_1 . O espectro de emissão obtido (Fig. 1) difere muito dos frequentemente relatados na literatura para composições similares^[2,3], apresentando predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sobre a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Tal fato é fundamental para a aplicabilidade desse fosfato, pois confere alta pureza de cor de emissão ao material ($x \approx 0,66$ e $y \approx 0,34$).

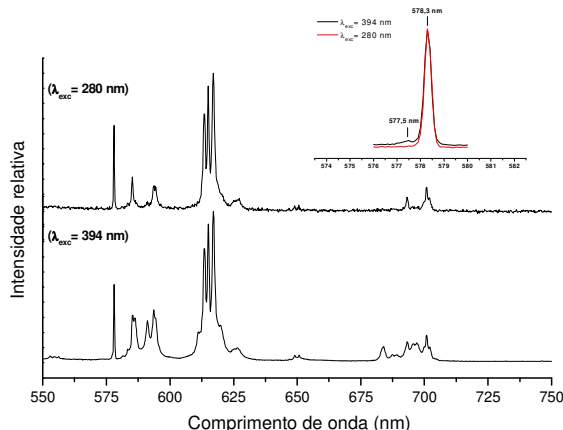


Figura 1. Espectros de emissão sob excitação em 280 nm e 394 nm.

A alteração do λ_{exc} (de 394 para 280 nm) leva ao desaparecimento de bandas adicionais no espectro de emissão, sugerindo a ocorrência de processos seletivos de excitação. Isso permite a identificação de dois sítios distintos na estrutura, ambos de baixa simetria (provavelmente C_s e C_i). Monitorando-se diferentes bandas de emissão, obtém-se o espectro de excitação seletivo para o sítio C_i (Fig 2.(a)), em que se observam menores intensidades da BTC em 280 nm e da transição $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ em 464 nm em relação à excitação de ambos os sítios (Fig 2.(b)).

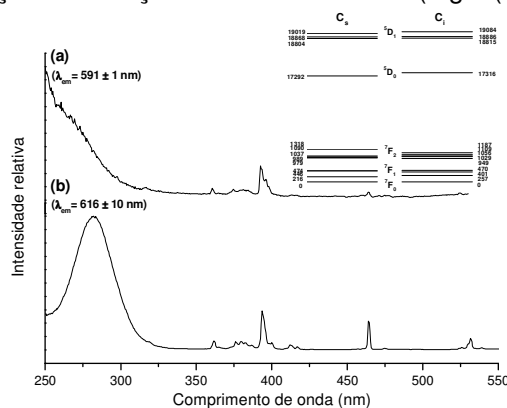


Figura 2. Espectros de excitação ((a) $\lambda_{\text{exc}}=591$ nm e (b) $\lambda_{\text{exc}}=616$ nm) e diagramas parciais de níveis de energia do Eu^{3+} nos dois sítios da estrutura.

O posicionamento das bandas nos dois casos indica que os níveis de energia do Eu^{3+} em sítios C_i apresentam valores ligeiramente maiores, como consequência do efeito nefelauxético (associado à diferença da natureza ligante dos dois sítios, com $\text{NC}=9$ para o C_s e $\text{NC}=8$ para o C_i).

Conclusões

A avaliação do comportamento espectroscópico do Eu^{3+} comprova a existência de dois sítios de simetria para os cátions na matriz de LaPO_4 , compatíveis com os grupos pontuais C_s e C_i . Suas características permitem uma relação estrita entre parâmetros estruturais e as teorias relacionadas à espectroscopia eletrônica, sendo que o $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ consiste num formidável exemplo de luminescência de íons lantanídeos em matrizes inorgânicas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Feldman, C. *et al.*; *Adv. Func. Mater.* **2003**, 13, 511.

² de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; *J. Lumin.* **2009**, in Press.

³ Dexpert-Ghys, J. *et al.*; *J. Lumin.* **1996**, 69, 203.