

Preparação e caracterização de fluoreto e oxifluoreto de lantânio dopados com Eu(III).

Emille M. Rodrigues(IC)*, Rafael D. L. Gaspar (PG), Ítalo Odoni Mazali (PQ), Fernando A. Sigoli (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP

*Email: emillerodrigues@hotmail.com

Palavras Chave: fluoreto de lantânio, oxifluoreto de lantânio, luminescência, terra-rara

Introdução

O estudo de sólidos inorgânicos luminescentes é cada vez mais comum no meio acadêmico e na indústria por conta da vasta aplicação destes materiais em guias de onda, amplificadores de luz, OLED, entre outros. A estrutura de um sólido inorgânico luminescente consiste de uma matriz hospedeira, (normalmente um óxido ou fluoreto), e um íon dopante (usualmente um íon terra-rara) inserido na matriz. A luminescência é proveniente da emissão do íon dopante quando excitado por uma fonte de radiação, e só pode ser vista se o ambiente químico no qual o mesmo está inserido for favorável, ou seja: a matriz deve ter baixo fônon de rede e deve apresentar alta solubilidade aos íons dopantes. O LaF_3 é conhecido como uma ótima matriz hospedeira para íons terras-raras. A literatura reporta diversos trabalhos tendo como foco o estudo das propriedades luminescentes deste material, que normalmente, é sintetizado a partir de soluções de cloretos de terras-raras em alcoóis¹ ou glicerol² com adição de NH_4F à quente, ou em autoclave³. Neste trabalho, o $\text{LaF}_3:\text{Eu(III)}$ e o $\text{LaOF}:\text{Eu(III)}$ foram obtidos a partir da calcinação do tris-trifluoroacetato de lantânio. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Difratomia de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de Luminescência (EL).

Resultados e Discussão

O precursor tris-trifluoroacetato de lantânio foi caracterizado por IV, apresentando bandas atribuídas aos estiramentos e as deformações da ligação C-F, bem como aos estiramentos atribuídos ao grupo COO^- , evidenciando a formação do complexo. O difratograma de raios X permite afirmar que a amostra é cristalina. A análise termogravimétrica mostra que a decomposição da amostra a fluoreto de lantânio ocorre por volta de 300°C. Foram feitos vários tratamentos térmicos à temperaturas diferentes para verificar as fases cristalinas de fluoreto ou de oxifluoreto formadas. Os tratamentos térmicos realizados sob atmosfera estática de ar à 500°C por 3h e 15h levaram à formação de uma mistura de fases de LaF_3 e de LaOF de lantânio. Os tratamentos térmicos, em ar à

900°C/2 min e a 1100°C/2 min também levaram à formação de uma mistura de fases entre LaF_3 e LaOF . Já os tratamentos por 10 min à 900°C e à 1000°C levaram a formação apenas de LaOF , mas com diferentes fases: a 900°C formou-se o LaOF tetragonal (P4/nmm) e a 1000°C o romboédrico (R). Os tratamentos térmicos realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio, de acordo com o DRX levaram apenas à formação do LaF_3 hexagonal tanto a 900°C/2 min quanto à 1100°C/2 min. No entanto, a fase de LaOF é detectada nos espectros de luminescência. Nos espectros de excitação e de emissão das amostras, é possível observar a contribuição da fase de LaOF pelo deslocamento da borda da banda de transferência de carga (TC) para menor energia em relação ao espectro do LaF_3 e pela inversão das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (625 nm) de acordo com a fase formada. Foi possível fazer a excitação seletiva da fase de LaOF (a 250 nm) e de LaF_3 (a 397 nm) e visualizar a contribuição de cada fase nos espectros de emissão das amostras.

Conclusões

A síntese e caracterização do LaF_3 e LaOF foi realizada com sucesso. Os materiais obtidos são cristalinos e no caso do LaOF podem se apresentar em diferentes fases dependendo da temperatura utilizada na decomposição do tris-trifluoroacetato de lantânio. O método descrito permitiu a formação de LaF_3 a partir do complexo mesmo á altas temperaturas (900°C e 1100°C) em tratamentos feitos em N_2 . No entanto, o espectro de luminescência da amostra permite visualizar a formação de LaOF embora em pequena quantidade. Foi feita a excitação seletiva de cada fase presente e, no espectro de emissão, as transições do Eu(III) são típicas do íon em um ambiente com centro de inversão, no caso do LaF_3 e sem centro de inversão no caso do LaOF .

Agradecimentos

UNICAMP – CNPq – FAPESP- INOMAT

¹ Pi,D. ; et al “Luminescent behavior of Eu^{3+} doped LaF_3 nanoparticles”. Spectrochimica acta part A. **2005**, 61, 2455-2459.

² Zhenling, W; et al. Journal of Rare Earths, **2009**, 27, 33.

³ Meng J.X. et al Spectrochimica Acta part A, **2007**, 66, 81-85.