

Estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes e de cintilação do BaWO₄:Eu³⁺

João H. S. Romero (IC), Higor H. de S. Oliveira (PG), Marco A. Cebim (PQ), Nilso Barelli (PQ), Marian R. Davolos* (PQ)

*e-mail: davolos@iq.unesp.br

UNESP - Instituto de Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes
Rua Francisco Degni, s/n, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara - SP.

Palavras Chave: Cintiladores, Luminescência, XEOL, Európio.

Introdução

A necessidade de materiais cintiladores de alto desempenho impõe a busca por materiais com maior eficiência e baixo custo, semelhante ao CaWO₄¹. Uma opção é a substituição de Ca²⁺ por Ba²⁺, que leva a um aumento do número atômico efetivo do material e, consequentemente, maior absorção de radiações ionizantes. Além disso, é possível dopar o material com íons lantanídeos trivalentes (Ln³⁺), capazes de emitir luz com relativa pureza de cor e tempos de vida da ordem de nano a milissegundos. A dopagem com íon Ln³⁺ leva a formação de defeitos que podem influenciar os processos que levam à cintilação. Por outro lado, íons Eu³⁺, além de conferir ao material propriedades luminescentes únicas, também podem ser utilizados como sonda estrutural². O estudo comparativo da fotoluminescência (PLS) e da luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos materiais BaWO₄:Eu³⁺ pode revelar os mecanismos de cintilação e a influência dos defeitos causados pela dopagem nesse processo. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a natureza dos sítios de Eu³⁺ presentes no BaWO₄ e associá-los com as diferenças observadas nas espectroscopias de PLS e XEOL.

Resultados e Discussão

O BaWO₄ nominalmente puro e BaWO₄:Eu³⁺ (1, 3 e 5 at.%) foram preparados pelo método Pechini utilizando tratamentos térmicos de 700, 900 e 1100°C por 4 horas. As amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), reflectância difusa (RD) e por PLS e XEOL. Na análise por DRX, não foram observadas fases espúrias, tais como BaO, WO₃ ou Eu₂O₃, independentemente da temperatura e da quantidade de dopante utilizado. Os espectros obtidos por IV mostram que a influência dos íons Eu³⁺ nas vibrações W-O (400-1000 cm⁻¹) do tetraedro [WO₄] é patente, indicando forte correlação entre os sítios de Eu³⁺ e os grupos [WO₄], próximos ao sítio do dopante. Espectros de reflectância difusa dos pós indicaram uma diminuição da borda de absorção do grupo [WO₄] com o aumento da concentração de Eu³⁺ na região espectral acima de 360 nm. As medidas de fotoluminescência indicaram a presença de pelo menos dois sítios diferentes de Eu³⁺ no material, dados os perfis das transições ⁵D₀→⁷F_J observados,

os quais podem ser claramente distinguidos. Em um deles, o íon Eu³⁺ ocupa um sítio de elevada simetria e possui centro de inversão. Isto se deve ao fato da transição ⁵D₀→⁷F₁ (0-1) ser a mais intensa das bandas observadas nos espectros de emissão. Nos casos em que a transição hipersensitiva do íon Eu³⁺, ⁵D₀→⁷F₂ (0-2), aparece mais intensa, é revelado um sítio de baixa simetria, sem centro de inversão. A amostra contendo 1% de Eu³⁺ apresenta emissão do sítio centro-simétrico mais intensa que as demais transições. Para a amostra contendo 3% de Eu³⁺ a emissão 0-1 ainda prevalece com aumento da intensidade da transição 0-2 e para a amostra contendo 5%, a situação se inverte, de modo que as emissões do sítio sem centro de inversão prevalecem (0-1<0-2). Este comportamento é característico das amostras obtidas a 1100°C e o perfil espectral das amostras obtidas nas demais temperaturas é semelhante. Com relação às medidas de XEOL, a cintilação é observada apenas no composto em que a fração de íons Eu³⁺ ocupando sítios sem centro de inversão é elevada, isto é, BaWO₄:Eu³⁺:5%. No CaWO₄, a luminescência provém da captura de um buraco por um elétron 2p de um O²⁻ do grupo [WO₄]³. Esta captura leva à excitação do íon molecular seguida da emissão de luz. Em concentrações baixas de Eu³⁺, a presença do dopante deve criar defeitos próximos aos grupos [WO₄] que são potenciais sítios de recombinação de pares e⁻h⁺, limitando a capacidade de cintilação do composto.

Conclusões

Os materiais BaWO₄:Eu³⁺ apresentam propriedades estruturais e espectroscópicas interessantes, como a presença de dois sítios de Eu³⁺, sendo um deles centro-simétrico. O estudo das propriedades luminescentes desse material e a correlação destas com as propriedades estruturais pode fornecer ferramentas essenciais para a compreensão do mecanismo de cintilação no BaWO₄:Eu³⁺.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Peurrung, A. *Mater. Today*. **2008**, 11, 50.

² Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*, **1994**, 1 ed. New York: Springer-Verlag. 232 p.

³ Nikl, M.; Laguta, V. V.; Vedda, A. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **2008**, 9, 1701.