

Estudo das propriedades luminescentes em aluminatos dopados com o íon Eu^{3+} obtidos pelo processo sol-gel não hidrolítico

Marcela G. Matos (PG)*, Emerson H. de Faria (PQ), Lucas A. Rocha (PQ), Katia J. Ciuffi (PQ), Paulo S. Calefi (PQ), Eduardo J. Nassar (PQ)

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201, Franca-SP, CEP:14404-600 mgmtos@yahoo.com.br

Palavras Chave: Eu^{3+} , luminóforo, aluminato, sol-gel não-hidrolítico.

Introdução

Matrizes inorgânicas dopadas com lantanídeos são amplamente empregadas em dispositivos ópticos. O európio é um dos lantanídeos que é amplamente utilizado como dopante na fabricação de luminóforos para a emissão de luz vermelha, por meio de sua transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. O processo sol-gel não-hidrolítico tem se mostrado vantajoso método para o preparo dessas matrizes, uma vez que garante homogeneidade ao material, por preparar os reagentes *in situ*. Neste trabalho, utilizou-se o processo sol-gel não-hidrolítico para o preparo de duas matrizes: $\text{Gd}_{(99\%)}\text{-Al-O:Eu}_{1\%}^{3+}$ e $\text{Al}_{(99\%)}\text{-O:Eu}_{1\%}^{3+}$, empregando-se os cloretos dos metais envolvidos e etanol anidro como solvente e doador de oxigênio, em ambiente isento de umidade. Os materiais obtidos foram secos a 100 °C e tratados termicamente a 800 e 1000 °C por 4h. As caracterizações foram realizadas através das análises térmicas (TG/DTA), fotoluminescência do íon Eu^{3+} (FL), tempo de vida de luminescência, difração de raios X (DRX) e cálculos de eficiência quântica.

Resultados e Discussão

O material contendo Gd^{3+} apresenta a curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) com três significativas perdas de massa no intervalo de 70 a 400°C, atribuídas às perdas de moléculas de solvente, água adsorvida e pirólise de material orgânico remanescente da síntese. As perdas de massa observadas para o material sem Gd^{3+} ocorrem em menores temperaturas, entre 70 a 300°C. Os difratogramas de raios X da amostra com Gd^{3+} mostraram caráter amorfo, quando tratada a 800 °C, com alguns picos atribuídos à Gd_2O_3 , indicando início de cristalinidade. Ao tratá-la a 1000 °C apresentou caráter totalmente cristalino com picos característicos de GdAlO_3 e alguns picos de impureza. A amostra preparada sem Gd^{3+} , tratada a 800 e 1000 °C, apresentou caráter amorfo com alguns picos indicando início de cristalinidade, os quais foram atribuídos à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os espectros de excitação mostraram bandas características do estado fundamental ($^7\text{F}_0$) ao estado excitado ($^5\text{H}_3$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{D}_{2-4}$), e Banda de Transferência de Carga (BTC) entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. O espectro de excitação da amostra Gd-Al-O:Eu^{3+} apresentou as transições

características do íon Gd^{3+} , em, aproximadamente, 273 e 312 nm, referentes às transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{3/2}$ e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$, respectivamente, que proporcionam transferência de energia entre $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. A BTC no espectro da amostra sem Gd^{3+} aparece em 335 nm, enquanto que na amostra com Gd^{3+} em 275 nm, que indica maior covalência na ligação do íon Eu^{3+} na matriz. Linhas finas nos espectros de emissão com o máximo de excitação em: BTC, 394 e 464 nm, foram observadas e atribuídas às transições *f-f* do íon Eu^{3+} . Tais bandas são características do estado excitado para o estado fundamental $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo J: 0, 1, 2, 3 e 4. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em todos os espectros é, relativamente, mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, isso indica que o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente de baixa simetria, sem centro de inversão². Observou-se que a amostra com o íon Gd^{3+} , tratada a 1000 °C apresenta espectro com bandas mais finas e definidas, indicando, como foi visto pelos difratogramas de raios X, que o íon passa por uma mudança de simetria. As amostras sem Gd^{3+} mostraram bandas largas e sem mudanças significativas, porém, a amostra tratada a 1000 °C, com a excitação monitorada em 394 e 464 nm, apresentou melhor definição da banda em 694 nm, transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, com o surgimento de nova linha de emissão. A principal diferença entre os espectros de emissão das duas amostras se deve à largura das bandas; largas para as amostras sem Gd^{3+} e finas para as amostras com Gd^{3+} , confirmando a cristalinidade observada pelos difratogramas de raios X.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram a influência da matriz hospedeira na luminescência do íon Eu^{3+} , como também a dependência do tratamento térmico para a obtenção de uma fase perovskita da amostra contendo íons Gd^{3+} . Assim, a metodologia sol-gel utilizada na preparação de óxidos mistos se mostra promissora para a preparação de luminóforos.

Agradecimentos

FAPESP / CAPES / CNPq

¹ Oliveira, H. H. S.; Cebim, M. A.; da Silva, A. A. e Davolos, M. R., *J. Alloys Comp.* **2009**, *488*, 619.

² Matos, M. G.; Pereira, P. F. S.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J. e Nassar, E. J. *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1120.