

## Espalhamento Raman na Investigação do Efeito da Inserção de Eu(III) em Semicondutor com Estrutura do Tipo Espinélio Inverso.

\*Andreza C. S. Silva<sup>1</sup> (PG), Josiane A. Sobrinho<sup>2</sup> (IC), Joana C. F. Rodrigues<sup>3</sup> (PG), Florinda M. da Costa<sup>3</sup> (PQ), Teresa Monteiro<sup>3</sup> (PQ), Marcos A. L. Nobre<sup>2</sup> (PQ), Marco A. Cebim<sup>1</sup> (PQ), Marian R. Davolos<sup>1</sup>, Ana Maria Pires<sup>2</sup> (PQ). \*andrezacristin@iq.unesp.com

1 Depto. de Química Geral e Inorgânica – IQAr – UNESP, R. Francisco Degni, CEP 14800-900 Araraquara - SP.

2 Depto. Fis., Quím., e Biol., FCT-UNESP, R. Roberto Simonsen, 305 – CEP 19060-900-Presidente Prudente-SP.

3 Depto. de Física. – Universidade de Aveiro - Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro – Portugal.

Palavras Chave: Európio, Luminescência, Espinélio Inverso.

### Introdução

Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> tem sido muito estudado por suas propriedades elétricas como sensor de temperatura e também espectroscópicas<sup>1,2</sup>. Cristaliza na estrutura do tipo espinélio inverso e pode absorver grande quantidade de cátions, e no caso da inserção de Eu(III), o composto formado apresenta propriedades ópticas ativas<sup>1</sup>. A presença de Sb confere à matriz considerável absorção de radiações ionizantes, devido ao seu elevado número atômico, o que sugere uma possível aplicação como cintilador<sup>3</sup>. Neste trabalho utilizou-se a técnica de Espalhamento Raman para auxiliar na complementação da investigação da natureza da ocupação do íon Eu(III) na concentração de 2 a 10% nominal nas propriedades da estrutura hospedeira Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> e avaliar a melhor condição de dopagem para possível aplicação em cintilação.

### Resultados e Discussão

As amostras foram preparadas pelo método Pechini modificado<sup>1</sup>, obtendo-se Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> sem e com Eu(III) segundo a estequiometria Zn<sub>7-3x</sub>Eu<sub>2x</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. A caracterização por espectroscopia no IV, difração de raios X e luminescência no UV-vis já foi reportada<sup>1</sup>, e agora complementada com espectroscopia Raman, Fig.1, e Luminescência com excitação via raios X. Com o aumento da concentração de Eu(III) no semicondutor há um alargamento dos picos de reflexão nos difratogramas e o aparecimento de traços da fase β-Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, simetria ortorrômbica. Todas as amostras dopadas apresentam emissões características das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J=0,1,2,3,4</sub> do Eu(III), tanto sob excitação no UV quanto raios X, porém com perfil espectral distinto. Sob UV a transição hipersensitiva do Eu(III), <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, apresenta máximo em 611 nm e sob raios X desloca-se para 616 nm com aumento da largura a meia altura, o que sugere a presença de mais de um sítio de simetria somente detectável via mecanismo de cintilação. Sob UV, observa-se supressão da luminescência nas amostras contendo Eu(III) acima de 8% e sob raios X a mais intensa foi a dopada

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

com 2%. Nos espectros, Fig. 1, observa-se os modos Raman relativos à fase espinélio cúbica, grupo espacial Fd3m<sup>4</sup>, sendo que o modo mais intenso da fase ZnO, zincita, (437 cm<sup>-1</sup>, E<sub>2</sub>) não é detectado. Já o modo A<sub>g</sub> do antimoniato desloca-se para energia maior nas amostras com Eu(III) acima de 2%. Assim a simetria local sofre maior distorção com aumento da concentração de Eu, provavelmente pela presença da fase secundária, o que pode contribuir para os mecanismos de supressão da emissão sob excitação via raios X.

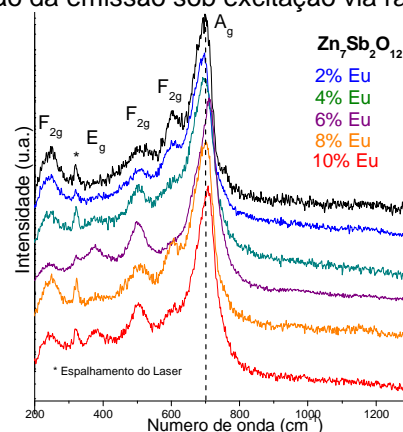


Fig.1 – Espectros RAMAN da fase Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> sem e com Eu(III) nas porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10%.

### Conclusões

A partir das análises efetuadas comprova-se que a concentração de Eu(III) mais adequada para aplicar o material como cintilador está por volta de 2%, já que o aumento da quantidade de íons Eu na rede hospedeira leva ao aumento da perturbação da simetria local a qual influencia diretamente o mecanismo de cintilação.

### Agradecimentos

À FAPESP, CAPES, LaCCeF, Lab. De Terras Raras, FFCLRP-USP, Prof. João Veloso, Univ. de AVEIRO.

<sup>1</sup> Silva, A. C. S. Souza, G. G. Nobre, M. A. L. Pires, A. M. *Journal of Material Science*. **2010**, 45, 4216-4223.

<sup>2</sup> Nobre, M. A. L.; Lanfredi, S. Ž. *Materials Letters*. **2001**, 50, 322-327.

<sup>3</sup> Silva, A. C. S. Cebim, M. A. Oliveira, H. H. S. Sobrinho, J. A. Davolos, M. R. Nobre, M. A. L. Pires, A. M. In: do IX Encontro da SBPMat. Ouro Preto. **2010**.

<sup>4</sup> Wanga, Z.; et al. *J.Sol. Stat. Chem*. **2002**, 165, 165-170.