

## Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ .

João Henrique Saska Romero (PG), Higor Henrique de Souza Oliveira (PG), Marco Aurélio Cebim (PQ), Marian Rosaly Davolos (PQ)\*.

\* 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, tungstato de bário, luminescência, XEOL.

### Introdução

Tungstato de Bário ( $\text{BaWO}_4$ ) é um material luminescente importante, com elevado potencial de aplicação no desenvolvimento de dispositivos cintilantes.<sup>1</sup> Uma análise estrutural mais detalhada desse material pode ser feita pela análise da luminescência de  $\text{Eu}^{3+}$ , se este íon for utilizado como dopante. A dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  pode transformar o  $\text{BaWO}_4$  num cintilador lento, no entanto, a introdução deste íon no retículo provoca formação de defeitos devido à compensação de carga na substituição  $\text{Ba}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{W}^{6+}/\text{Eu}^{3+}$ , com menor probabilidade. Uma maneira alternativa de compensação de carga com a introdução de  $\text{Eu}^{3+}$  no retículo é a codopagem  $\text{Li}^+/\text{Eu}^{3+}$ . Nesse sistema dois cátions  $\text{Ba}^{2+}$  são substituídos por  $\text{Li}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$  gerando uma nova forma de compensação de carga, resultando em propriedades luminescentes e de cintilação diferentes. Deste modo, a análise da luminescência e cintilação do  $\text{Eu}^{3+}$  pode revelar a relação entre essas propriedades ópticas com as condições de síntese, estrutura e defeitos presentes no material.

### Resultados e Discussão

Os materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  foram obtidos pelo método Pechini utilizando tratamentos térmicos de 700, 900 e 1100°C por 4 horas. Os valores relativos à dopagem e codopagem são 1:1, 3:3 e 5:5% em mol para cada íon ( $\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ ). As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), e espectroscopias: vibracional de absorção na região do infravermelho (IV), de reflectância difusa (ERD), de fotoluminescência (EFL) e de luminescência com excitação por raios X (XEOL). O método Pechini mostrou-se eficiente na obtenção da fase cristalina de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ , grupo espacial:  $I4_1/a$ , a partir de 900°C, sem a formação de fases espúrias como  $\text{WO}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As vibrações M-O são observadas na região entre 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  e são dependentes da concentração de dopante e da temperatura de tratamento térmico. A partir dos tamanhos médios de cristalito (calculados pela equação de Scherrer), espectros de IV, ERD e valores de *bandgap* calculados pela linearização de Tauc, observa-se que as amostras contendo menor concentração em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$  apresentam maior organização estrutural a curto, médio e longo alcance em comparação com as amostras contendo maiores concentrações de dopante. As amostras dopadas e codopadas com a maior concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$  nesse trabalho (5:5% em mol)

apresentam os menores valores de *bandgap*. Os espectros de emissão (EFL) revelam diferentes comportamentos com relação à distribuição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em simetrias pontuais. Nos compostos dopados e codopados com 1:1% em mol, o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocupa sítios de alta simetria (com centro de inversão), já nos compostos dopados e codopados com 3:3 e 5:5% em mol o dopante  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa sítios de baixa simetria (sem centro de inversão). Por XEOL todos os compostos codopados apresentam cintilação independentemente da concentração e da ocupação de sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  (ex. na Figura 1). Portanto, a codopagem é fundamental para favorecer o mecanismo de cintilação do composto  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ .

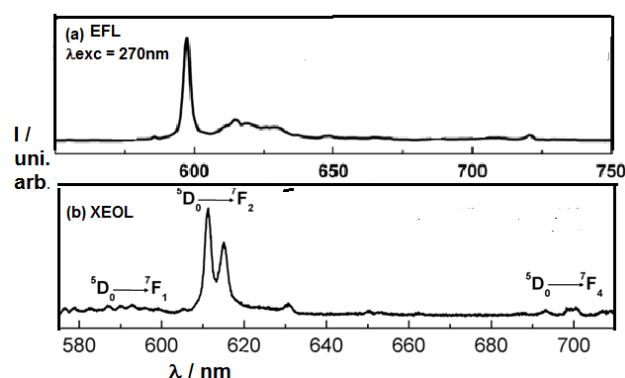


Figura 1 EFL (a) e XEOL (b) da amostra  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  1:1% em mol obtida a 1100°C.

### Conclusões

Apenas a amostra  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  1:1% possui sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados com alta simetria e centro de inversão. As demais amostras codopadas (3:3 e 5:5%) apresentam sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados de baixa simetria e sem centro de inversão indicando uma menor organização da estrutura cristalina. Independentemente da concentração de codopante todas as amostras codopadas apresentam cintilação quando excitadas por raios X indicando que a presença dos íons  $\text{Li}^+$  para a compensação de carga na matriz gera novos mecanismos que são fundamentais no processo de cintilação.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro. JHSR agradece à FAPESP pela bolsa de IC concedida.

<sup>1</sup> FEDER, T. *Physics Today*, v. 62, n. 10, p. 25-26, Oct. 2009.