Fotoluminescência e Cintilação de Íons Cr(III) como Sonda Estrutural do Espinélio Zn₇Sb₂O₁₂.

Josiane A. Sobrinho¹ (IC)*, Andreza C. S. Silva² (PG), Marcos A. L. Nobre¹ (PQ), Ana Maria Pires¹ (PQ). sobrinho.josi@gmail.com

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologia, Univ Estadual Paulista UNESP, Presidente Prudente, SP.
² Instituto de Química, Univ Estadual Paulista UNESP, Araraquara, SP.

Palavras Chave: Cromo(III), Sonda Estrutural, Espinélio Inverso.

Introdução

Íons de metais de transição são muito estudados como centros ativadores e/ou sensibilizadores luminescentes em diversas matrizes. O Cr(III), por exemplo, é um dopante de baixo custo com o qual se obtêm luminóforos de emissão vermelha intensa e alta eficiência quântica luminescente, mesmo com uma pequena quantidade do dopante.¹ Nos íons de configuração eletrônica 3d³ os elétrons interagem fortemente com o campo cristalino, tendo suas propriedades ópticas diretamente afetadas por propriedades dinâmicas e estáticas da rede no gual estão inseridos,² o que permite seu uso como sonda espectroscópica sensível no estudo de estruturas. Assim, este trabalho teve por objetivo a avaliação do comportamento estrutural do semicondutor Zn₇Sb₇O₁₂ quando dopado com Cr(III) em porcentagens de 0,05 a 10% em meio isoeletrônico.

Resultados e Discussão

As amostras foram preparadas pelo método Pechini modificado. Dados de difração de raios X confirmaram a formação da fase Zn₇Sb₇O₁₂. Espectros de reflectância difusa no UV-VIS apresentaram bandas de absorção características de transições d-d do Cr(III) em ambiente octaédrico, atribuídas segundo a literatura.³ O cálculo de 10Dq a partir das energias das bandas observadas indica que o Cr(III) ocupa sítios de campo intermediário na estrutura, com Dq/B em torno de 2,3. As mesmas transições foram observadas na espectroscopia de fotoluminescência. Com o aumento da concentração de Cr(III), a transição ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$, característica do íon em sítios de elevada simetria, é suprimida, o que pode indicar que o aumento de concentração provoca distorções na matriz. Ademais, a excitação seletiva das amostras sob diversos comprimentos de onda no UV-VIS revela que em amostras com concentração igual ou superior a 4% de Cr(III) a banda associada à transição ${}^{4}T_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2}$ sofre deslocamentos para o vermelho, indicando que concentrações mais elevadas do dopante provocam alterações na estrutura cristalina, já que a transição é bastante sensível a variações no ambiente em torno do íon emissor. A proximidade de energia entre as transições ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ e ${}^{4}T_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2}$ segundo o Diagrama de Tanabe-Sugano, no valor de 10Do calculado, explica a sobreposição destas duas transições nos espectros obtidos. Já quando as amostras são excitadas via raios X (cintilação), a supressão ocorre acima de 0,1%. A comparação da cintilação com espectroscopia а de fotoluminescência revela um grande deslocamento da banda associada à transição ${}^{4}T_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2}$ sob os dois tipos de excitação; isso é associado ao fato de que, quando incidida radiação X na amostra, ocorre a formação de defeitos no material que se propagam e alteram o ambiente químico no qual o centro luminescente está inserido, modificando a energia associada à transição em cada caso.



Figura 1. Espectros de luminescência sob excitação de raios X do espinélio dopado com Cr(III)

Conclusões

A análise dos espectros obtidos revela que os íons Cr(III) ocupam sítios de natureza octaédrica na estrutura do espinélio. O aumento da concentração provoca distorções na matriz, desde que as energias de transições características do íon são alteradas. Os resultados de cintilação revelam que o sistema pode ser um potencial sensor de radiação não ionizante.

Agradecimentos

Lab. Materiais Luminescentes - IQ-UNESP, LaCCeF - FCT-UNESP, FAPESP.

¹ SINGH, Vijay et al. J. of Luminescence. 2009, 129, 130.

² SOSMAN, L. P. et al. Rev. Matéria. 2007, 12, 276.

PISARSKI, W. A. et al. J. of Alloys and Compounds. 2009, 484, 45.