

Efeito da atmosfera de tratamento térmico e da concentração de dopante na luminescência do BaWO₄:Eu³⁺ excitada por UV ou raios X .

João Henrique Saska Romero (PG e FM)*, Marco Aurélio Cebim (PQ), Marian Rosaly Davolos (PQ)
*email: joaohsromero@gmail.com

UNESP - Instituto de Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes.
R. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara - SP.

Palavras Chave: Tungstatos, lantanídeos, defeitos, radical, luminescência, XEOL

Introdução

A fotoluminescência (FL) de tungstatos de metais alcalinos terrosos em função de defeitos tem sido investigada para diferentes aplicações^{1,2}. A técnica de luminescência com excitação por raios X (XEOL) em conjunto com a técnica de FL convencional permite uma análise detalhada da natureza de defeitos presentes em materiais contendo lantanídeos trivalentes, principalmente em matrizes com múltiplos sítios³. Nesse trabalho, são investigadas as propriedades espectroscópicas do BaWO₄:Eu³⁺ com diferentes porcentagens de dopante utilizando o método dos precursores poliméricos sob diferentes atmosferas de tratamento térmico. Os materiais BaWO₄:Eu³⁺ (1, 3 e 5 at.% de Eu³⁺) foram obtidos a 1100° C por 4 h em atmosfera dinâmica oxidante (ar), inerte (argônio) e redutora (H₂/N₂:3/97%) e caracterizados por difratometria de raios X (DRX), e espectroscopias de: absorção no infravermelho (IV), espalhamento Raman, emissão FL e XEOL.

Resultados e Discussão

Todos os materiais obtidos apresentam difrações associadas à fase BaWO₄ do tipo scheelita (JCPDS nº 43-646), sem a formação de fases espúrias. As amostras com maior concentração Eu³⁺ (3 e 5 at.%) apresentam os menores valores de bandgap (4,80 e 4,72 eV), o que pode indicar menor organização cristalina em comparação com a amostra contendo 1 at.% de dopante. Tanto as medidas de tamanho de cristalito (Scherrer), quanto os espectros de Raman corroboram essas informações e podem indicar maior concentração de defeitos e consequentemente maior densidade de estados localizados na banda proibida. Uma análise detalhada do perfil espectral de IV indica alterações do número de componentes e largura a meia altura (FWHM) do $\nu_{as}(W-O)$ e $\nu_s(W-O)$ dos grupos tungstatos (820 e 930 cm⁻¹). Um dos prováveis defeitos presentes nesse material, originado da decomposição de matéria orgânica durante o tratamento térmico e da atmosfera, é o íon radicalar CO₂⁻. De 1 a 5 at.% de Eu³⁺, o aumento da FWHM dos $\nu(W-O)$ é acompanhado pelo surgimento de bandas de $\delta(O-C-O)$ em 667 cm⁻¹ e diminuição da

intensidade do $\nu_{as}(C-O)$ (1430 cm⁻¹) de grupos carbonato na superfície das partículas de BaWO₄:Eu³⁺. O perfil de emissão dos compostos, analisado pelo razão de intensidades (0-1/0-2) das transições ⁵D₀ → ⁷F₁ (0-1) e ⁵D₀ → ⁷F₂ (0-2) do íon Eu³⁺ é fortemente influenciado pelo radical CO₂⁻, que pode compensar a carga durante a substituição [Ba²⁺] → [Eu³⁺]. Na dopagem com 1 at.%, os espectros FL indicam que o dopante ocupa sítios de alta simetria (centrossimétricos, razão 0-1/0-2 > 1). Já nos compostos dopados com 3 e 5 at.% os íons Eu³⁺ ocupam sítios de baixa simetria (não centrossimétricos, razão 0-1/0-2 < 1). Com relação às medidas de XEOL (raios X de ~ 8 keV), apenas os compostos que apresentaram a vibração $\delta(O-C-O)$ nos espectros IV, associada ao radical CO₂⁻, possuem emissão, sendo a transição 0-2 mais intensa. Os espectros estão na Figura 1.

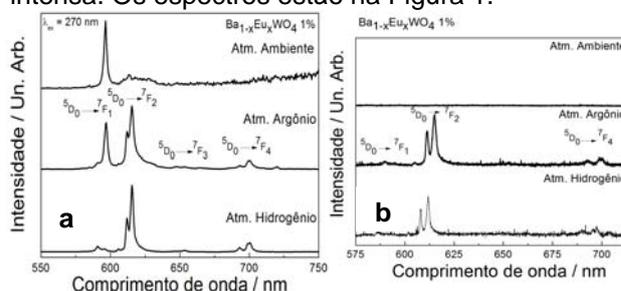


Figura 1. Espectros do Ba_{1-x}Eu_xWO₄ 1% (a) FL (b) XEOL.

Conclusões

As propriedades espectroscópicas de compostos de BaWO₄:Eu³⁺ com concentrações de dopante de até 5 at.% foram analisadas em função da presença do íon radicalar CO₂⁻ que depende da atmosfera de tratamento térmico e determina o perfil de emissão da FL e XEOL. Nessa última técnica, a presença do radical pode estar associada às recombinação de pares criados durante a excitação e transferência de energia para os íon Eu³⁺.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida a JHSR.

¹Thongtem, T. et al. *Applied Surface Science*, **2008**, 254, 7581-7585.

²Lima, R. C. et al. *Journal of Luminescence*, **2007**, 126, 741-746.

³Cebim, M. A. et al. *Química Nova*, **2011**,