

## Efeito de compensação de carga na luminescência com excitação UV ou raios X do composto $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$ .

Vagner Antonio Moralles<sup>1</sup> (IC)\*, João Henrique Saska Romero<sup>1</sup> (PG), Marco Aurélio Cebim<sup>1</sup> (PQ), Marian Rosaly Davolos<sup>1</sup> (PQ). \*vagner\_gner@yahoo.com.br.

<sup>1</sup>UNESP-Instituto de Química- Departamento de Química Geral e Inorgânica- Laboratório de materiais Luminescentes. Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, CEP 14800-060, Araraquara-SP.

Palavras Chave: tungstatos, luminescência, XEOL.

### Introdução

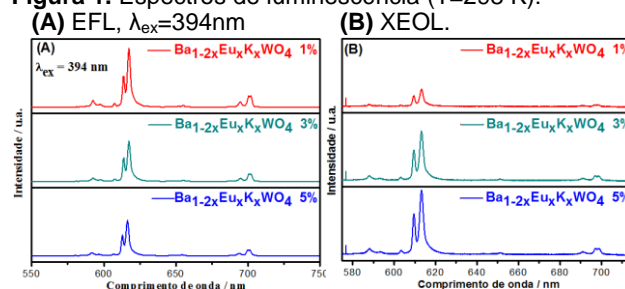
Compostos que apresentam estrutura tetragonal tipo Scheelita, como o  $MWO_4$  ( $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) são extensamente estudados para dispositivos eletro-ópticos como lasers de estado sólido e fibras ópticas ou emissores na região UV-VIS quando excitados por raios-X. As propriedades ópticas dessas matrizes dopadas com terra-raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ) são sinérgicas e no caso do  $Eu^{3+}$  fornece informações sobre a simetria local. Para manter a eletroneutralidade na troca de um íon  $M^{2+}$  por um  $TR^{3+}$  pode-se utilizar a codopagem com um metal alcalino ( $M^+$ ), assim dois cátions  $M^{2+}$  são substituídos por um  $TR^{3+}$  e um  $M^+$ . ROMERO et al.<sup>1,2</sup>, observaram que o composto  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  só apresenta emissão quando excitado por feixes de raios X, se o íon  $Eu^{3+}$  estiver em sítios sem centro de inversão. Entretanto, quando codopado com  $Li^+$ , o composto apresenta emissão independentemente do sítio de ocupação dos íons  $Eu^{3+}$ . Este trabalho propõe substituir o íon  $Li^+$  pelo  $K^+$ , que possui raio iônico maior e, portanto, menor mobilidade, o que pode interferir em propriedades estruturais (simetria local) e ópticas dos compostos. Foram obtidos os compostos  $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$  com diferentes % em mol, 1 ou 3 ou 5%, pelo método Pechini modificado, com tratamento térmico a 1100°C por 4 h em atmosfera estática de ar, e caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopias vibracionais, de absorção no infravermelho (IV), e de espalhamento Raman (RAMAN), espectroscopias eletrônicas de reflectância difusa (ERD), de luminescência com excitação UV (EFL) e com excitação por raios X (XEOL).

### Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação do  $BaWO_4$  com estrutura tipo Scheelita em todas as amostras. O aumento da concentração de  $Eu^{3+}$  e  $K^+$  aumentam os valores da largura à meia altura (FWHM) da reflexão do plano (112) característico da Scheelita indicando maior desordem estrutural e/ou diminuição de tamanho de cristalito. Os espectros de excitação das amostras ( $\lambda_{em} = 617$  nm) apresentam uma banda larga na região de 250 a 320 nm referente às transições de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  e  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ , e

bandas finas na região 350 a 540 nm, referentes às transições 4f-4f do íon  $Eu^{3+}$ . Os espectros de emissão com excitação UV,  $\lambda_{ex} = 394$  nm (Fig.1A) independentemente da concentração apresentam bandas características do  $Eu^{3+}$  em sítios de baixa simetria, sem centro de inversão, uma vez que as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  são mais intensas que as  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Ademais o aumento da quantidade de dopante e codopante diminui qualitativamente a intensidade da emissão, consequência da supressão por concentração. No entanto, nos espectros XEOL (Fig.1B) o aumento da quantidade de íons  $Eu^{3+}$  e  $K^+$  no composto aumenta qualitativamente a intensidade de emissão. Este efeito está associado ao aumento do número de defeitos no material, essencial para o mecanismo de desativação quando a excitação é de alta energia.

Figura 1. Espectros de luminescência (T=298 K):



### Conclusões

O aumento dos defeitos em função da quantidade de dopante e codopante, qualitativamente suprime a emissão sob excitação UV, e intensifica a emissão excitada por raios X evidenciando os diferentes mecanismos de ativação e desativação nesses compostos. A troca de  $Li^+$  por  $K^+$  tem efeito marcante no comportamento espectroscópico dos compostos.

### Agradecimentos

Ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida a VAM. À FAPESP pelo financiamento dos equipamentos.

<sup>1</sup> ROMERO, J.H.S., et al. Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de  $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$ . In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34.,2011, Florianópolis. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2011.

<sup>2</sup> ROMERO, J.H.S. et al. Effects of  $Eu^{3+}$  concentration on UV or X-ray excited luminescence of  $BaWO_4:Eu^{3+}$  and  $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$  (enviado para publicação).