

# Síntese e Estudo das Propriedades Fotoluminescentes do $Zn_2SiO_4$ Dopado com Íons $Eu^{3+}$

Adriana S. Oliveira (PG)<sup>1\*</sup>, Sidney J. L. Ribeiro (PQ)<sup>2</sup>, Marco A. Schiavon (PQ)<sup>1</sup>, Jefferson L. Ferrari (PQ)<sup>1</sup>

\*[adrianasouza910@ymail.com](mailto:adrianasouza910@ymail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, 36301-160, São João del-Rei, Minas Gerais, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto de Química de Araraquara - UNESP

Palavras Chave: fotoluminescência, silicato de zinco, európio.

## Introdução

$Zn_2SiO_4$  é um ortossilicato de zinco que atua como matriz adequada para dopagem com íons terras raras ( $TR^{3+}$ ), apresentando potenciais aplicações em óptica e fotônica, devido suas atrativas propriedades fotoluminescentes (PL)<sup>1</sup>. Por serem proibidas por regras de seleção, as transições f-f dos  $TR^{3+}$  apresentam baixa intensidade; e a dopagem desses íons em matrizes apropriadas representam uma forma de aumentar o rendimento quântico de PL dessas transições por mecanismos de transferência de energia<sup>2</sup>. Nesse trabalho, o composto  $Zn_2SiO_4$  dopado com íons  $Eu^{3+}$  foi sintetizado e caracterizado por difração de raios-X e por espectroscopia de fotoluminescência, a fim de avaliar suas potenciais aplicações em sistemas fotoluminescentes. Os materiais foram sintetizados por meio do processo sol-gel, com razão molar Si/Zn igual a 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50, e dopados com 1% de íons  $Eu^{3+}$ . Para a obtenção dos xerogéis, o sol foi mantido em estufa a 60°C, por 24 horas, e posteriormente tratado termicamente a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.

## Resultados e Discussão

A análise dos difratogramas de raios-X retratam a presença majoritária da fase  $Zn_2SiO_4$ , arranjo espacial do tipo romboédrico, e uma fase residual de ZnO, estrutura cristalina hexagonal. As altas temperaturas de recozimento favorecem o aumento da cristalização dos materiais sintetizados e a formação do silicato, ocasionando um aumento da intensidade e estreitamento dos picos de difração referentes à fase  $Zn_2SiO_4$ . Em contrapartida, a intensidade do pico relacionado ao plano (101) do ZnO diminui nas amostras submetidas a maiores temperaturas. A identificação dos picos associados com os planos (100) e (002) do ZnO é de difícil distinção, devido a interferência dos picos da fase  $Zn_2SiO_4$ , referentes aos planos (120) e (312). Quando caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência, os materiais foram excitados em 230 e 394 nm. Os espectros obtidos apresentaram bandas de emissão características do íon  $Eu^{3+}$ , atribuídas às transições intraconfiguracionais  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (em que  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), localizadas em 575, 591, 614, 650 e 705 nm, respectivamente. A banda localizada em 614nm, correspondente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , exibe maior intensidade. Essa transição é proibida por paridade, mas torna-se permitida quando o íon  $Eu^{3+}$  se localiza em um sítio

de simetria sem centro de inversão. Os espectros exibem um gradativo estreitamento da banda em 612nm, que foi associado às maiores quantidades de zinco. Os espectros apresentam um desdobramento da banda a 612nm, para as amostras submetidas a maiores temperaturas de tratamento térmico e contendo maior quantidade de ZnO, o que pode ser atribuído a localização de íons  $Eu^{3+}$  predominantemente em sistemas cristalinos. Em primeiro momento, a estrutura  $Zn_2SiO_4$  favorece a homogeneização dos íons  $Eu^{3+}$  na matriz, contudo, a altas temperaturas de recozimento, o silicato favorece a formação de clusters desses íons, e conseqüente redução na intensidade das emissões. Altas temperaturas de tratamento térmico originam ainda um aumento da fase  $Zn_2SiO_4$  e, portanto, uma organização estrutural de maior simetria, que está associada a uma diminuição da luminescência. Este fato justifica a diminuição na intensidade das transições das amostras quando tratadas a 1100 °C. A razão (R) entre as intensidades das bandas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  informam sobre a localização do íon  $Eu^{3+}$  no sistema. Maiores valores de R estão associados a um ambiente de menor simetria e maior intensidade das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Para as amostras estudadas, o maior valor de R, 3,69, foi obtido para 70%Si-30%Zn tratada a 900°C, justificando a alta luminescência exibida pelo material. As medidas dos tempos de vida apresentaram um decaimento tri-exponencial, indicando a inserção do íon  $Eu^{3+}$  em pelo menos três diferentes sítios da estrutura do material.

## Conclusões

O método sol-gel mostrou-se eficaz para obtenção de  $Zn_2SiO_4$  dopados com íons  $Eu^{3+}$ . Verificou-se a localização preferencial do íon  $Eu^{3+}$  em um ambiente cristalino, devido ao desdobramento das bandas de emissão. As intensidades das transições e tempos de vida foram favorecidos para menores temperaturas de recozimento.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, RQ-MG, GPQM e FAPEMIG.

<sup>1</sup>Krsmanović, R.; Antić, Ž.; Zeković, I.; Dramićanin, M. D. *J. Alloys Compd.* **2009**, 480, 494.

<sup>2</sup>Dhlamini, M. S.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C.; Ngaruiya, J. M. e Hillie, K. T. *Phys. B Cond. Matt.* **2009**, 404, 4406-4410.