

Cálculos DFT *ab initio* do BaAl₂O₄:Eu²⁺ com luminescência persistente

Hermi F. Brito^{1*} (PQ), Maria C.F.C. Felinto² (PQ), Jorma Hölsä^{1,3} (PQ), Taneli Laamanen³ (PQ), Mika Lastusaari³ (PQ), Marja Malkamäki^{3,4} (PG), Pavel Novák⁵ (PQ), Lucas C.V. Rodrigues^{1,3} (PG), Roberval Stefani¹ (PQ)

* hefbrito@iq.usp.br

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo-SP, Brasil.

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, São Paulo-SP, Brasil.

³Universidade de Turku, Departamento de Química, FI-20014 Turku, Finlândia.

⁴Programa de Pós-graduação em Investigação de Materiais (GSMR), Turku, Finlândia.

⁵Academia de Ciências da República Tcheca, Instituto de Física, Praga, República Tcheca.

Palavras Chave: DFT, *ab initio*, Luminescência Persistente, Európio Divalente, Aluminato de Bário, Band Gap.

Introdução

Materiais com luminescência persistente armazenam energia luminosa liberando-a gradualmente com o auxílio de energia térmica. Esses materiais são aplicados em tintas luminescentes, detectores de radiação de alta energia etc [1]. A propriedade de armazenamento de energia desses fósforos está ligada à fatores como ambiente químico do centro emissor (Eu²⁺) e estrutura eletrônica do sistema (*band gap*, composição das bandas de valência e de condução e a posição dos níveis 4f⁷ e 4f⁶5d¹ do Eu²⁺). Cálculos DFT *ab initio* associados aos dados experimentais vêm auxiliar na compreensão dessas propriedades, além de elucidar o mecanismo da luminescência persistente dos fósforos.

Neste trabalho, cálculos DFT *ab initio* na aproximação do gradiente generalizado (GGA) acerca do material BaAl₂O₄:Eu²⁺ foram realizados utilizando-se o pacote WIEN2k [2]. Ademais, o material luminescente BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, preparado pelo método de combustão, foi estudado por meio de técnicas espectroscópicas nas regiões do UV-Vácuo e UV-vis, utilizando radiação Síncrotron.

Resultados e Discussão

A estrutura cristalina do BaAl₂O₄, apresenta dois sítios de Ba²⁺ (Figura 1) que são substituídos pelo íon Eu²⁺, em especial o sítio Ba1 devido ao seu menor tamanho.

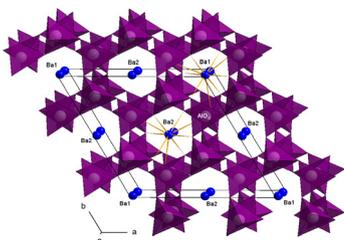


Figura 1. Estrutura hexagonal (P6₃) do BaAl₂O₄ com íons Ba²⁺ situados nos canais de AlO₄.

A energia do *band gap* calculada por DFT (5,7 eV) é menor que a obtida experimentalmente com base no espectro de excitação no UV-Vácuo (6,3 eV) (Figura 2). Essa diferença é provavelmente devido à alta covalência do BaAl₂O₄. A banda de valência tem predominantemente caráter dos níveis 2p do

oxigênio, enquanto a banda de condução tem caráter do Ba (5,7 e 13 eV) e do Al (acima de 13 eV).

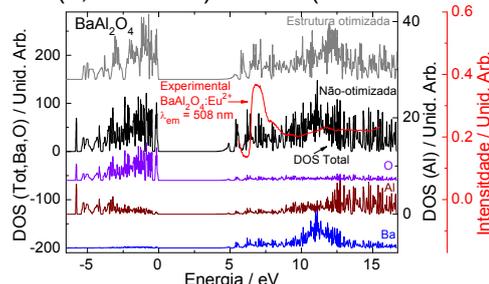


Figura 2. Densidade dos estados do BaAl₂O₄ calculadas pelo método DFT (modelo GGA).

Os cálculos DFT mostram que os estados fundamental (⁸S_{7/2}) e excitado (4f⁶5d¹) do Eu²⁺ encontram-se perto da banda de condução e, portanto os elétrons atuam como transportadores de carga no processo de luminescência persistente (Figura 3).

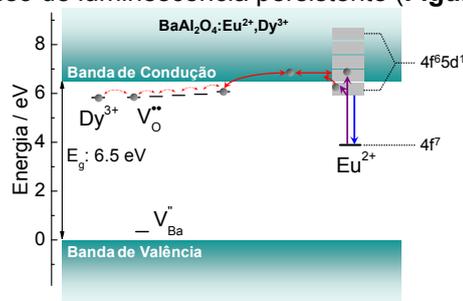


Figura 3. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

Conclusões

Os cálculos DFT *ab initio* do material BaAl₂O₄ mostraram-se eficazes na elucidação do mecanismo de luminescência persistente.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, inct-INAMI, Academia da Finlândia, Coimbra Group, Fundação Jenny e Antti Wihuri e Fundação da Universidade de Turku.

¹ Aitasalo, T.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Lastusaari, M. e Niittykoski, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4589.

² Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H.; Kvasnicka, G. e Luitz, J. em: Schwarz K. (ed) WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Viena, **2001**.