

## Controle da valência do íon Tb e das propriedades ópticas em materiais do tipo $Zr_{0,99-x}R_xTb_{0,01}O_2$ (R: Gd ou Yb)

José M. Carvalho<sup>1\*</sup>, Idelma A.A. Terra<sup>2</sup>, Luís J. Borrero-González<sup>2</sup>, Lucas C.V. Rodrigues<sup>1</sup>, Jorma Hölsä<sup>1,3,4</sup>, Luiz A.O. Nunes<sup>2</sup>, Maria C.F.C. Felinto<sup>5</sup>, Hermi F. Brito<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, USP, Av. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Física de São Carlos, USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, São Carlos-SP, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade de Turku, FI-20014 Turku, Finlândia

<sup>4</sup>Centro de Materiais e Superfícies (MatSurf), Universidade de Turku, Turku, Finlândia

<sup>5</sup>CQMA, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil

\*e-mail: jmc@iq.usp.br

Palavras chave: Down-conversion, Zircônia dopada com terras raras, Sol-gel

### INTRODUÇÃO

O íon Tb inserido na rede cristalina de  $ZrO_2$  pode apresentar dois estados de oxidação diferentes (3+/IV) [1]. Entretanto, o maior problema reside no fato do  $Tb^{IV}$  também ser opticamente ativo, conferindo cor ao  $ZrO_2$ . O segundo problema é que a formação de  $Tb^{IV}$  remove parte do  $Tb^{3+}$ , e este é desperdiçado [2]. O terceiro problema consiste na absorção, pelo  $Tb^{IV}$ , das emissões do  $Tb^{3+}$ . Dessa forma, visando estudar o controle da valência dos íons Tb na matriz de  $ZrO_2$  os nanomateriais  $Zr_{0,99-x}R_xTb_{0,01}O_2$  (R: Gd ou Yb) ( $x$ : 0,01; 0,05; 0,10 e 0,20) foram sintetizados a partir do método sol-gel convencional, partindo de concentrações padrões ( $x_{Tb}$ : 0,01) de  $Tb^{3+}$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os precursores  $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$  e  $R(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (R: Tb, Gd ou Yb) foram utilizados no processo sol-gel para obtenção dos nanocristais de fórmula geral  $Zr_{0,99-x}R_xTb_{0,01}O_2$ . Os materiais recém-preparados foram calcinados em ar, por 5 h a 1000 °C, e caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica, absorção no infravermelho, difração de raios X, absorção de raios X na região de borda (XANES) e espectroscopia de fotoluminescência.

O difratograma de raios X (Fig. 1) mostra que a

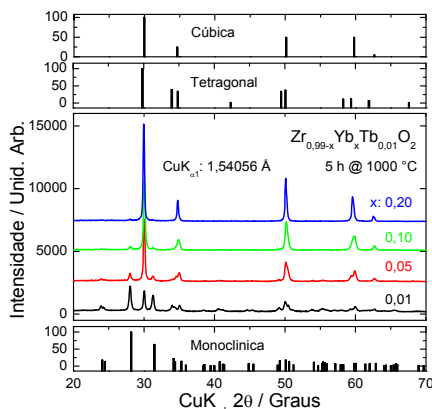


Fig. 1. Difratogramas de raios X dos materiais  $Zr_{0,99-x}Yb_xTb_{0,01}O_2$ .

5<sup>o</sup> Encontro Nacional sobre Terras Raras –TR2012 – 10 a 13 de abril de 2012-João Pessoa-Paraíba, Brasil

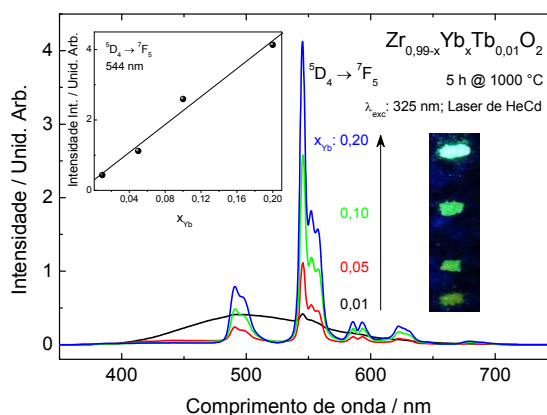


Fig. 2. Espectros de emissão dos materiais  $Zr_{0,99-x}Yb_xTb_{0,01}O_2$ .

adição do codopante ( $Yb^{3+}$ ) induz uma mudança de fase da zircônia de monoclinica para tetragonal, até cúbica em altas concentrações.

Os espectros de emissão para os materiais codopados com  $Yb^{3+}$  (Fig. 2), mostram um aumento linear da emissão do íon  $Tb^{3+}$  com o aumento da concentração de  $Yb^{3+}$ . Isso indica que o efeito de estabilização do íon Yb possibilita o aumento da concentração de íons  $Tb^{3+}$  através de efeitos estruturais. Tal observação foi corroborada por espectroscopia de XANES.

Nos materiais codopados com  $Gd^{3+}$  observa-se o mesmo efeito na concentração de  $Tb^{3+}$ , porém com maiores tempos de vida de emissão  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

### CONCLUSÕES

Variações estruturais locais induzidas pela adição de codopantes Gd ou Yb permitiram a conversão de valência do Tb na matriz de  $ZrO_2$ . As propriedades ópticas foram estudadas, otimizando a emissão e o *down-conversion* desses materiais.

### AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPESP, CAPES, LNILS.

### REFERÊNCIAS

- Arashi, H.; Shin, S.; Miura, H.; Nakashima, A. e Ishigame, M. *Solid State Ionics* **1989**, 35, 323.
- Verma, R.K.; Kumar, K. e Rai, S.B. *Solid State Sci.* **2010**, 12, 1146.