

Síntese dos nanofósforos BaWO₄:TR³⁺ (TR³⁺=Eu³⁺; Tb³⁺) à temperatura ambiente

Helliomar P. Barbosa^{1*}, Ivan G. N. Silva¹, Lucas C.V. Rodrigues¹, José M. Carvalho¹, Jiang Kai¹,
Maria C.F.C. Felinto², Hermi F. Brito¹

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

² Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, Brasil.

*hbarbosa@iq.usp.br

Palavras chave: terras raras; tungstato; luminescência.

INTRODUÇÃO

Tungstatos de metais alcalinos terrosos apresentam ampla variedade de aplicações e possuem eficiente absorção de radiações de alta energia (raios X, UV etc.). A dopagem das matrizes de tungstatos com íons terras raras trivalentes (TR³⁺) possibilita a aplicação destes materiais em detectores de radiação, monitores, lâmpadas fluorescentes etc. Estes fósforos apresentam uma eficiente transferência de energia da transição de transferência de carga LMCT (Ligand–Metal Charge Transfer) do O(2p)→W(5d) e O(2p)→Eu³⁺ (2S+1L_J) [1]. Ademais, os íons TR³⁺ apresentam bandas de emissão extremamente finas induzindo a elevada pureza de cor [2].

Este trabalho apresenta a síntese do sistema BaWO₄:TR³⁺ (TR³⁺: Eu³⁺ e Tb³⁺) nas proporções (0,1 e 5,0 % mol), pelo método de coprecipitação, assim como sua caracterização e estudo das propriedades ópticas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os fósforos BaWO₄:TR³⁺ (0,1 e 5,0 %) foram preparados através da reação de uma solução homogênea de BaCl₂ e TRCl₃ com uma solução de Na₂WO₄, sob agitação à temperatura ambiente. Os dados de difração de raios X, pelo método do pó, do BaWO₄:TR³⁺ (Figura 1) indicam que o sistema apresenta a estrutura scheelita (JCPDS: 43-0646), sendo observados apenas os picos de difração correspondentes à fase cristalina [3].

Os espectros de excitação do BaWO₄:Eu³⁺, com emissão monitorada em 617 nm (Figura 2a), apresentam uma banda larga centrada em ~270 nm atribuída às transições de transferência de carga O(2p)→W(5d) e O(2p)→Eu(4f⁶). Além do mais, são observadas bandas finas oriundas das transições 4f-4f do íon Eu³⁺. O espectro de emissão (Figura 2a) apresenta bandas finas atribuídas às transições ⁵D₀→⁷F_J (J: 0-4) do íon Eu³⁺. Ademais, a ausência da banda de transferência de carga é um indicativo da transferência de energia eficiente da matriz para o íon Eu³⁺.

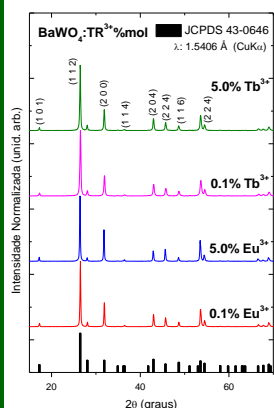


Figura 1. Difrátogramas de raio X.

O espectro de excitação (Figura 2b) evidencia a banda larga LMCT O→W do BaWO₄:Tb³⁺. No espectro de emissão da Figura 2b, as bandas finas são atribuídas às transições do íon Tb³⁺ relativas às transições eletrônicas

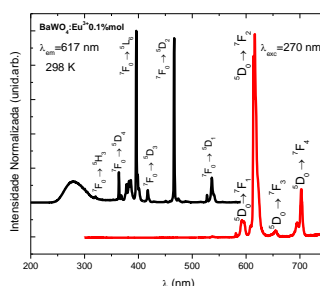


Figura 2a. Espectros de excitação e emissão do BaWO₄:Eu³⁺ 0,1%mol.

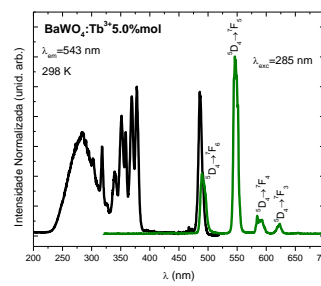


Figura 2b. Espectros de excitação e emissão do BaWO₄:Tb³⁺ 5,0%mol.

⁵D₄→⁷F_J (J: 6-3). A ausência da banda de emissão da matriz, indica que o processo de transferência de energia LMCT-Tb³⁺ é eficiente.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de intensidade experimentais do BaWO₄:Eu³⁺(x%). Os altos valores de Ω₂ sugerem um ambiente químico do Eu³⁺ polarizável e não centrossimétrico. O fósforo dopado com 0,1%mol de Eu³⁺ apresenta maior eficiência quântica de emissão do que aquele dopado com 5,0%.

Tabela 1. Parâmetros de intensidade experimentais: Ω₂ (λ = 2 e 4), eficiência quântica de emissão (η), tempo de vida (τ), coeficiente de taxas não radiativas (A_{nrad}), coeficiente de taxas radiativas (A_{rad}) e taxa total (A_{total}).

Compostos	Ω ₂ (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω ₄ (10 ⁻²⁰ cm ²)	A _{rad} (s ⁻¹)	A _{nrad} (s ⁻¹)	A _{total} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)
BaWO ₄ :Eu ³⁺ 0,1%mol	23	11	894	355	1250	0,864	72
BaWO ₄ :Eu ³⁺ 5,0%mol	21	11	818	1182	2100	0,503	41

CONCLUSÕES

Os fósforos BaWO₄ dopados mostraram alta eficiência na transferência de energia da LMCT para os íons TR³⁺, devido à ausência da banda de emissão da matriz. Os materiais preparados exibem forte luminescência de cor verde (Tb³⁺) e vermelha (Eu³⁺), quando expostos à radiação UV. O material luminescente BaWO₄:Eu³⁺(0,1%) é mais eficiente. As propriedades fotoluminescentes possibilitam a aplicação desses sistemas como fósforos nanoestruturados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições IQUSP, CNPq, FAPESP, inct-INAMI.

REFERÊNCIAS

- Cavalli, E.; Boutinaud, P.; Mahiou, R.; Bettinelli, M.; Dorenbos, P., Inorg. Chem. 49. 2010, 4916.
- Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Felinto, M. C.; J. Solid State Chem. 171. 2003, 401.
- Klug, H.P.; Alexander, L.E.; X-ray Powder Diffraction Procedures, New York, 1959.