

Luminescência de vidros acetatos dopados com EuOCl

(Luminescence of EuOCl doped acetate glass)

Helena C. C. de Oliveira¹, Marcelo L. Santos², Ledjane S. Barreto²,
Marcos A. Couto dos Santos¹.

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão/SE/Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão/SE/Brasil.

(Recebido em 01 de março de 2005; aceito em 15 de março de 2005)

Estudamos o acetato de lítio e sódio LN21 (2:1 mol %) dopado com 1% e 2% de EuOCl (preparado por sol-gel protéico). A caracterização foi feita pelas técnicas DSC e emissão. Notou-se que a estabilidade do vidro não muda consideravelmente com as porcentagens de EuOCl, pois a diferença entre T_g e T_x não varia muito. A intensidade das transições ⁵D₀ - ⁷F_J (J=0,1,2,3 e 4) dobrou quando a porcentagem de EuOCl foi dobrada e os picos mantiveram as posições. Isto mostra que o íon Eu³⁺ manteve a ordem local do EuOCl. Foi observada uma fase predominante, uma vez que existe apenas um pico de fusão bem definido em aproximadamente 181°C. O maior inconveniente é que este material é higroscópico, uma vez que a água reduz a intensidade da transição mais importante do íon Eu³⁺ (⁵D₀ - ⁷F₂) via estiramento O-H. Palavras-chave: Vidro acetato, DSC, EuOCl.

The 1% and 2% EuOCl doped Lithium-Sodium acetate glass (LN21, 2:1 mol %) has been prepared by the sol-gel proteic method and characterized by DSC and emission techniques. The DSC measurements have shown that the stability of the glass does not change with the doping percentages, because no sensitive difference between T_g and T_x has been observed. The local environment of the Eu³⁺ ion has not change after the preparation, because the position of the typical emission lines of the doping specie (⁵D₀ - ⁷F_J, J=0,1,2,3 e 4) are the same when compared to the emission spectrum of the pure EuOCl. This is also corroborated because the transition intensities have been enhanced in the same ratio of the percentage of the dopiness. A dominant phase is assigned after the glass formation, as only one well defined melting point around 181° was observed. The hygroscopic feature of the acetate glass however is the inconvenient behavior of this matrix, because this suppresses the ⁵D₀ - ⁷F₂ transition intensity through the O - H vibration modes.

Keywords: Acetate glass, DSC, EuOCl.

1. INTRODUÇÃO

O elemento químico Eu pertence à família dos lantanídeos (Ln³⁺). Os elementos desta família são também conhecidos como terras raras. É no estado iônico trivalente positivo (neste caso Eu³⁺) que eles apresentam estado iônico mais estável, cuja configuração eletrônica é [Xe]4f^N. Quando estão nesta configuração, os elétrons opticamente ativos estão protegidos pelos orbitais 5s e 5p totalmente preenchidos, o que diminui a interação com o ambiente químico [1]. Embora esta interação seja pequena, é através dela que há a violação da regra de Laporte, que permite a transição entre estados de mesma paridade [2,3]

A propriedade de luminescência é a qualidade principal dos íons terras raras. A emissão relevante do íon Eu³⁺ está na região do vermelho (na faixa 570-720nm). Após a excitação no nível ⁵L₆ (395nm) ou no nível ⁵D₂ (465nm), esta faixa do espectro corresponde às transições do nível ⁵D₀ para os níveis ⁷F_J (J = 0,1,2,3,4)[4].

A investigação dessa propriedade em cristais, em vidros e em complexos dopados com íons apresenta várias aplicações tecnológicas, dentre elas em laseres, em amplificadores ópticos e em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)[5-8]. Os estudos em vidros têm chamado atenção devido à particularidade de serem relativamente fáceis de serem preparados e terem aplicações em fibras ópticas [9,10].

Este trabalho teve como objetivo estudar vidros acetatos contendo íons Eu³⁺, caracterizá-los térmica e espectroscopicamente e vislumbrar novas composições vítreas estáveis e com baixa

higroscopicidade. Estes vidros são preparados a baixa temperatura, o que os torna interessantes, pois podemos incorporar materiais luminescentes sem alteração de suas propriedades [11,12]. É importante contornar esta característica, ou ao menos reduzi-la, pois algumas transições eletrônicas importantes têm sua intensidade reduzida pela presença da água, além disto reduzir a durabilidade do material. Ambos são requisitos importantes para aplicação em, por exemplo, dispositivos opto-eletrônicos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição nominal do vidro (LN21) foi de 66:33 mol% de acetato de lítio(L) para acetato de sódio (N) e as dopagens foram de 1% e 2% de EuOCl. O EuOCl foi preparado pelo processo de sol-gel protéico [13]. A mistura física foi fundida a 240°C, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após a fusão da mistura física a amostra foi resfriada com nitrogênio líquido. Todas as amostras foram preparadas in situ na cela de um equipamento da TA Instruments modelo DSC 2010, calibrado regularmente com safira, em cadinhos de alumínio. Em seguida foram feitas medidas de emissão e excitação em um espectrofluorímetro ISS PC1TM. O dispositivo de excitação está equipado com uma lâmpada de xenônio de 300W e uma grade holográfica. A emissão é feita em um monocromador de 25cm com resolução de 0.1nm, equipado com uma fotomultiplicadora. A largura das fendas de excitação e de emissão foram de 0.5mm e de 1mm respectivamente. Ambas as grades têm 1200 ranhuras/mm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 está mostrado a curva de DSC. A primeira observação é que a estabilidade do vidro não muda consideravelmente, pois a diferença entre T_g e T_x não varia muito. Também é possível notar que a presença do EuOCl leva a uma fase dominante, pois há apenas um ponto de fusão bem definido, que ocorre em aproximadamente 181°C. Ou seja, a inclusão do oxicloreto luminescente está influenciando na estabilização da fase 2LiAc.NaAc(LN21).

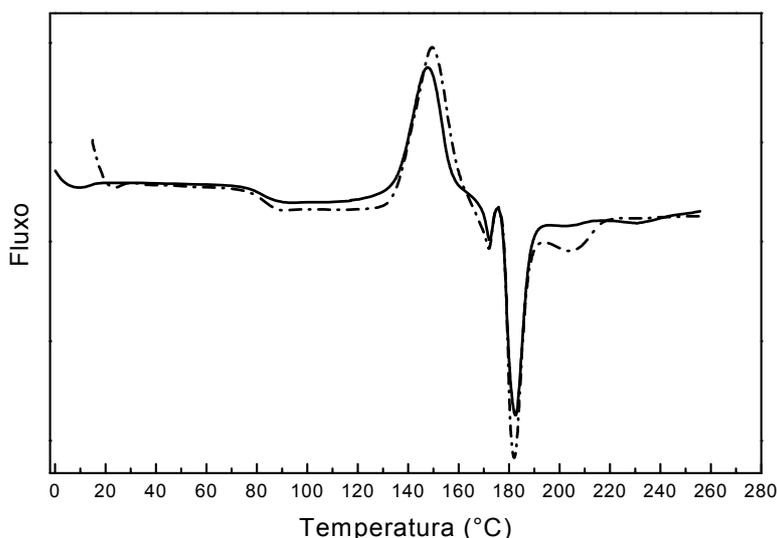


Figura 1: DSC das amostras dopadas com 1% (-●-) e com 2% (—) de EuOCl.

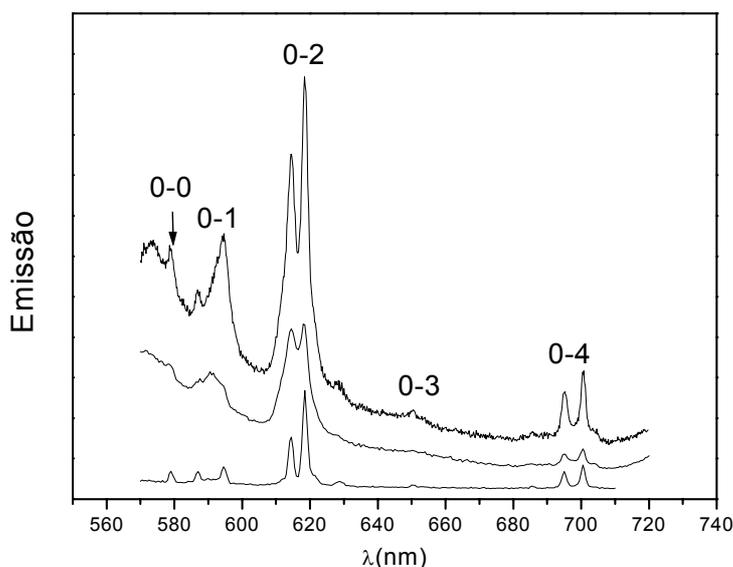


Figura 2: Espectros de emissão das amostras pura (inferior) e dopadas com 1% (central) e com 2% (superior) de EuOCl .

O fato de estas matrizes serem muito higroscópicas (por causa da presença dos íons Li^+ e Na^+), é preciso fazer as medidas de emissão em suportes hermeticamente fechados, ou logo após a preparação. Isto porque a transição $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (0-2) do íon Eu^{3+} é muito sensível à presença da água. Como a 0-2 aparece mais intensa que a transição $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ (0-1), significa que houve pouca absorção de água durante o transporte e o registro da fluorescência. Este resultado é esperado, porque o íon luminescente está num sítio sem centro de inversão. Como ainda não temos o suporte adequado e todas as medições foram feitas à temperatura ambiente e ao ar livre (ver figura 2). Podemos afirmar que a preparação foi bem sucedida, porque quando se dobrou a porcentagem de EuOCl na amostra, a intensidade de emissão, que é diretamente proporcional à área sob os picos do espectro, aumentou de aproximadamente duas vezes. A estrutura de picos reproduz à o EuOCl puro, mostrando que a ordem local do íon luminescente foi mantida. Propomos então que o EuOCl está ocupando os volumes livres, conforme já verificado para outros sistemas semelhantes [12].

4. CONCLUSÃO

Vidros acetatos foram preparados e apresentaram transparência, o que é bom para aplicação óptica. Os resultados mostram que, em princípio, é possível preparar vidros acetatos dopados com qualquer íon da série lantanídica, porque não há diferenças significativas entre os íons Ln^{3+} , devido à blindagem eletrônica, em se tratando de dopagem em sistemas amorfos. O íon Eu^{3+} manteve a ordem local do EuOCl , porque a posição em comprimento de onda e a estrutura dos picos é a mesma quando comparada com aquelas do cristal puro. O maior problema é a alta higroscopicidade destes acetatos. Estaremos abordando este inconveniente na próxima etapa, para aumentarmos durabilidade e aplicabilidade óptica/espectroscópica deste material. Além disso, por ser um sistema de preparação pouco dispendiosa, este estudo também visa o barateamento do custo da produção de dispositivos ópticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem profundamente à Edjane R. Santos pela preparação e ao Prof. Dr. Marcelo Macêdo pelo fornecimento do EuOCl, às agências RENAMI, CNPq e FAP-SE, pelo financiamento parcial deste trabalho.

-
- [1] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, 1964, 1ª Edição, John Wiley & Sons, New York.
 - [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750.
 - [3] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511.
 - [4] O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, K. Ito, *J. Lumin.* 69 (1996) 77.
 - [5] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez. *J. Non-Cryst. Solids*, 319 (2003) 200.
 - [6] M.A. Couto dos Santos, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, J.F. de Lima. *Chem. Phys. Letters*, 369 (2003) 90.
 - [7] O.L. Malta, S.J.L. Ribeiro, M. Faucher and P. Porcher. *J. Phys. Chem. Solids*, 52 (1991) 587.
 - [8] N. B. da Costa Jr, R. O. Freire, M. A. C. dos Santos, M. E. Mesquita, *J. Molec. Struct (Theochem.)*, 545 (2001) 131.
 - [9] M.A. Couto dos Santos, *Tese de Doutorado*, UFPE, Recife/PE, 1992.
 - [10] K. Bukietynska, A. Mondry. *J. Alloys Comp.*, 323-324 (2001) 150.
 - [11] L.S. Barreto, K.A. Mort, R.A. Jackson, O.L. Alves, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 9389.
 - [12] L.S. Barreto, K.A. Mort, R.A. Jackson, O.L. Alves, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 281-290.
 - [13] M. Macedo, J. M. Sasaki, INPI no 0203876-5/BR.