

Influência da Dopagem com Samário na Síntese e na Propriedade Fotoluminescente do Titanato de Estrôncio e Cálcio.

Sandra de Cássia Pereira¹, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo¹

¹Curso de Química – UFG/CAC – Catalão-GO; 75704-020., Brasil

sandrinhadcp@yahoo.com.br; alberthmeiry.figueiredo@catalao.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Método dos precursores poliméricos, ordem-desordem estrutural, fotoluminescência.

1 INTRODUÇÃO

A estrutura perovsqita é comum a muitos sólidos com composição do tipo ABX_3 (principalmente óxidos, $X = O$) e está intimamente ligada aos materiais que apresentam interessantes propriedades elétricas e ópticas, tais como: ferroeletricidade, piezoeletricidade e a luminescência (SHRIVER, 2003), objeto de estudo desse trabalho. Por esses motivos materiais que possuem essa estrutura, principalmente zirconatos $AZrO_3$ e titanatos $ATiO_3$ ($A = Ca, Ba, Sr$ e Pb), estão sendo frequentemente estudados nas últimas décadas. (MELO, 2007)

Além das propriedades elétricas e ópticas a estrutura perovsqita, que pode ser obtida pelo método dos precursores poliméricos, possui a vantagem da alta flexibilidade em acomodar uma grande variedade de um ou mais cátions com diferentes estados de oxidação nos sítios A e/ou B. Existem indícios na literatura, como é o caso de GONÇALVES *et al.* que reporta a substituição de 27% de Ca por La no $CaTiO_3$ (CT) e a matriz perovsqita permanece inalterada, observando apenas a fase do CT. Esses resultados são confirmados por HUANG *et al.* que reporta a substituição de 50% de Ca por La e a fase CT ainda permanece inalterada.

revisado pelo orientador

Sandra de Cássia Pereira, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. A luminescência é a generalização do fenômeno de absorção de um fóton de maior energia e a emissão de um fóton de menor energia (LUCENA, 2004). Existem vários tipos de luminescência as quais diferem entre si pela fonte de energia excitante, onde as principais fontes de energia são: (a) feixe de elétrons - resulta a catodoluminescência, (b) voltagem elétrica – resulta a eletroluminescência, (c) reação química – resulta quimioluminescência, (d) aquecimento abaixo do ponto de incandescência – resulta a termoluminescência e (e) radiação eletromagnética – origina a fotoluminescência (BLASSE, 1994).

A propriedade fotoluminescente (FL) sempre despertou o interesse da comunidade científica, principalmente a partir da descoberta da fotoluminescência a temperatura ambiente, o que favorece as aplicações tecnológicas como em diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibra ópticas (de FIGUEIREDO, 2007).

Encontram-se na literatura vários modelos que explicam essa propriedade óptica e entre eles existe um consenso de que a desordem estrutural é responsável pela emissão fotoluminescente. Um material totalmente ordenado ou um totalmente desordenado não apresentam fotoluminescência. Sendo assim, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material exibir FL.

A desordem de um material, que pode ser gerada através da dopagem da matriz, leva a formação de vários estados de energia dentro do “gap” (intervalo entre a banda de valência e a banda de condução), possibilitando interações diferentes fônon-elétron-fóton.

Segundo *BHAT et al*, o processo de decaimento radiativo, luminescência, em semicondutores ocorre devido à recombinação elétron-buraco, e essa recombinação pode ter origem em seis diferentes tipos de transição. Essas transições são entre um (a) elétron livre e um buraco livre (EL→ BL); (b) um elétron armadilhado em um estado de energia raso e um buraco livre (EANR → BL); (c) um elétron armadilhado em um estado de energia profundo e um buraco livre (EANP→BL); um (d) par elétron-buraco armadilhado em estados de energias profundos (EANP →BANP); (e) um elétron livre e um buraco armadilhado em um estado profundo (EL → BANP); e (f) um elétron livre e um

buraco armadilhado em um estado raso (EL \rightarrow BANR) (BHAT, 2003). Essas transições estão representadas na Figura 1.

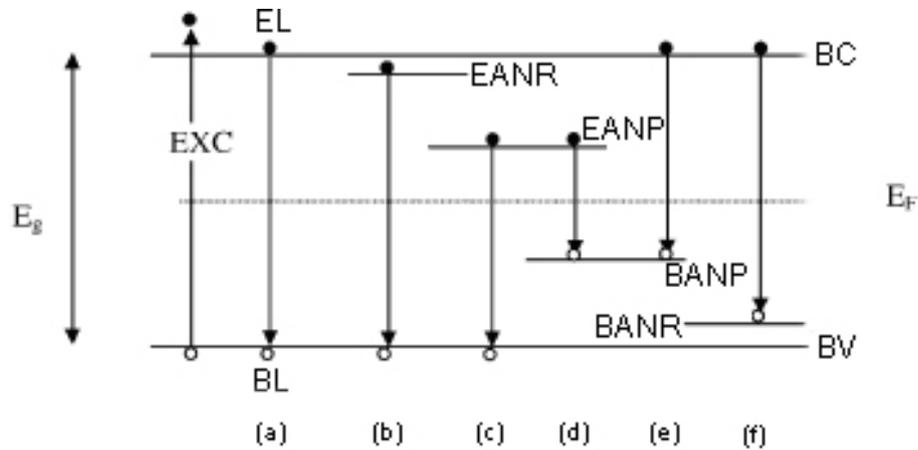


Figura 1: Transições possíveis que originam a emissão FL em semicondutores: (a) EL \rightarrow BL, (b) EANR \rightarrow BL, (c) EANP \rightarrow BL, (d) EANP \rightarrow BANP, (e) EL \rightarrow BANP e (f) EL \rightarrow BANR.

2 OBJETIVO

Estudar a relação entre a ordem-desordem estrutural e a emissão fotoluminescente do titanato de cálcio dopado (na ordem de 2%) com estrôncio e samário.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese

A obtenção do $\text{Ca}_{0,98}\text{Sr}_{0,01}\text{TiO}_3:\text{Sm}_{0,01}$ (CST:Sm) foi realizada pelo método dos precursores poliméricos. O citrato de titânio, que é a solução precursora do íon metálico [Ti(IV)], formador de rede, foi obtido através da

reação do isopropóxido de titânio(IV) e ácido cítrico em meio aquoso, sob agitação e temperatura próximo a 40 °C.

A estequiometria utilizada foi de 1 mol de isopropóxido de titânio(IV) para 3 mols de ácido cítrico. Através de gravimetria, foi determinada a quantidade de titânio presente no citrato.

Para a análise gravimétrica, 3 cadinhos foram pesados, e a eles adicionado volumes diferentes de solução de citrato de titânio(IV). Os cadinhos foram mantidos no forno, tipo mufla, por 3 horas a 890 °C. Todo o titânio presente na solução de citrato de titânio foi convertido á TiO_2 . Determinou-se a quantidade de moléculas de titânio por gramas da solução precursora.

A partir da análise gravimétrica obteve-se a relação estequiométrica necessária para a síntese do material de interesse (CST:Sm).

Para a síntese do CST:Sm a solução de citrato de titânio(IV) foi mantida em aquecimento e sob agitação. Foi adicionado $CaCO_3$ e em seguida $SrCO_3$, ambos foram adicionados aos poucos. O Sm_2O_3 é insolúvel em água, e por isso, foi solubilizado em uma quantidade mínima de ácido nítrico, e posteriormente adicionado ao meio reacional.

Com todos os cátions de interesse presentes no meio reacional, foi adicionado etilenoglicol, obtendo-se uma resina polimérica. O etilenoglicol foi adicionado em quantidade suficiente para que sua massa fosse 40% da massa total da solução.

A resina polimérica foi pré-calcinada a 300 °C por 2 horas. O material obtido, que recebe o nome de “puff”, é rico em carbono em função do método de síntese. O “puff” de CST:Sm, foi macerado em almofariz de ágata, para promover a desaglomeração do pó obtido.

Para eliminar o carbono presente, o CST:Sm foi pré-tratado a 300 °C por 20 horas. Para obter o material com o grau de ordem estrutural desejado, esse foi tratado termicamente em diferentes temperaturas: 400, 450, 500, 550 e 600 °C para obter o CST:Sm com diferentes graus de organização estrutural. A Figura 2 resume a rota sintética de obtenção do CST:Sm.

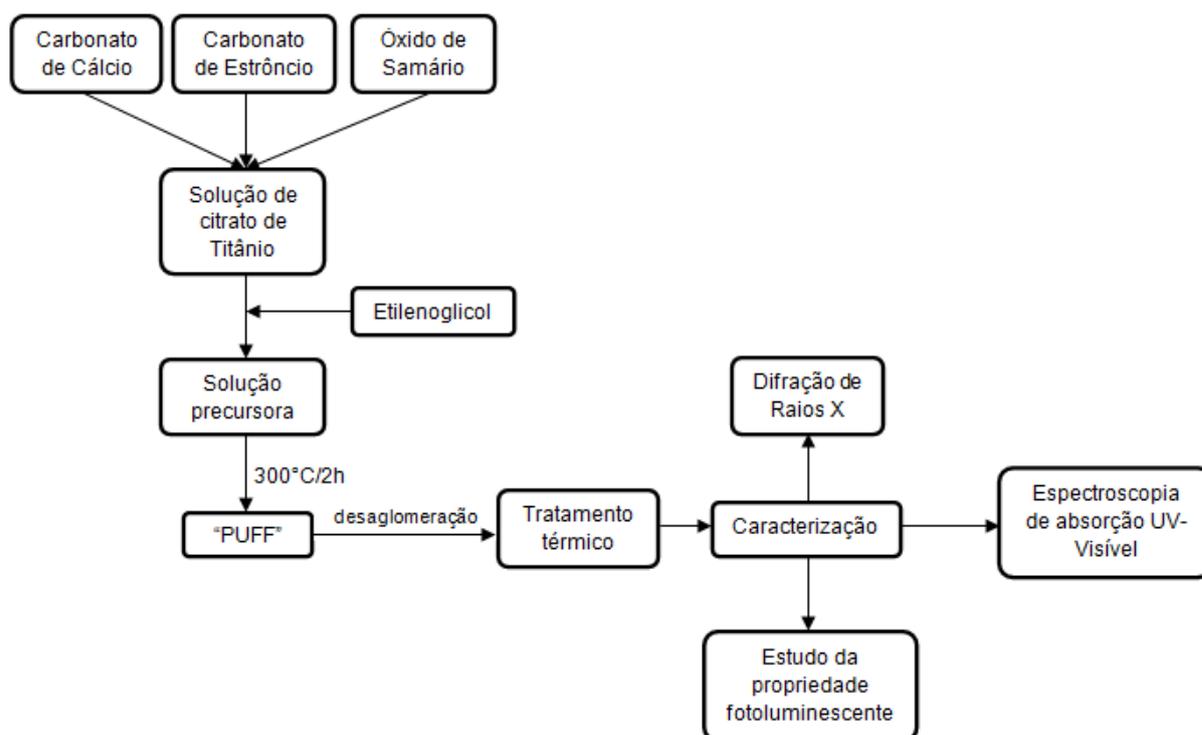


Figura 2: Rota sintética de obtenção do CST:Sm pelo Método dos Precursores Poliméricos.

3.2 Caracterização

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para acompanhamento da evolução da fase CST:Sm e também para analisar se o sistema é monofásico.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo D-Max 2500, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 5 a 75° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pelo método computacional, com base na ficha cristalográfica ICDD no 42–423. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas de emissão fotoluminescente foram realizadas com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel-Ash Monospec 27. Foi

utilizada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 acoplado a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

As medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível foram obtidas através de um espectrofotômetro VARIAN, CARY 500. A partir dos espectros de reflectância dos pós de CST:Sm foi possível estimar o valor do “gap” óptico desses materiais. Essas medidas foram realizadas na Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.3 Cálculo do “gap” óptico

O “gap” óptico foi obtido pelo método de Wood e Tauc, nesse método a energia do “gap” está relacionada com a absorbância por meio da seguinte equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (1)$$

Em que h é a constante de Planck, α a absorbância, ν a frequência e E_{gap} o “gap” óptico da banda.

A absorbância pode ser calculada utilizando a expressão abaixo.

$$\alpha = -\ln(R/100) \quad (2)$$

Em que R é a reflectância.

4. Resultados e Discussão

4.1 Resultados Anteriores (PIVIC 2009/2010)

Durante a realização das atividades referente ao período 2009/2010, a amostra de CST:Sm já foi caracterizada através da difração de raios X (DRX), confirmando a pureza da amostra.

Como mostra a Figura 3, a amostra de CST:Sm obtida apresentou apenas picos relacionados à estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD no 42–423. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados.

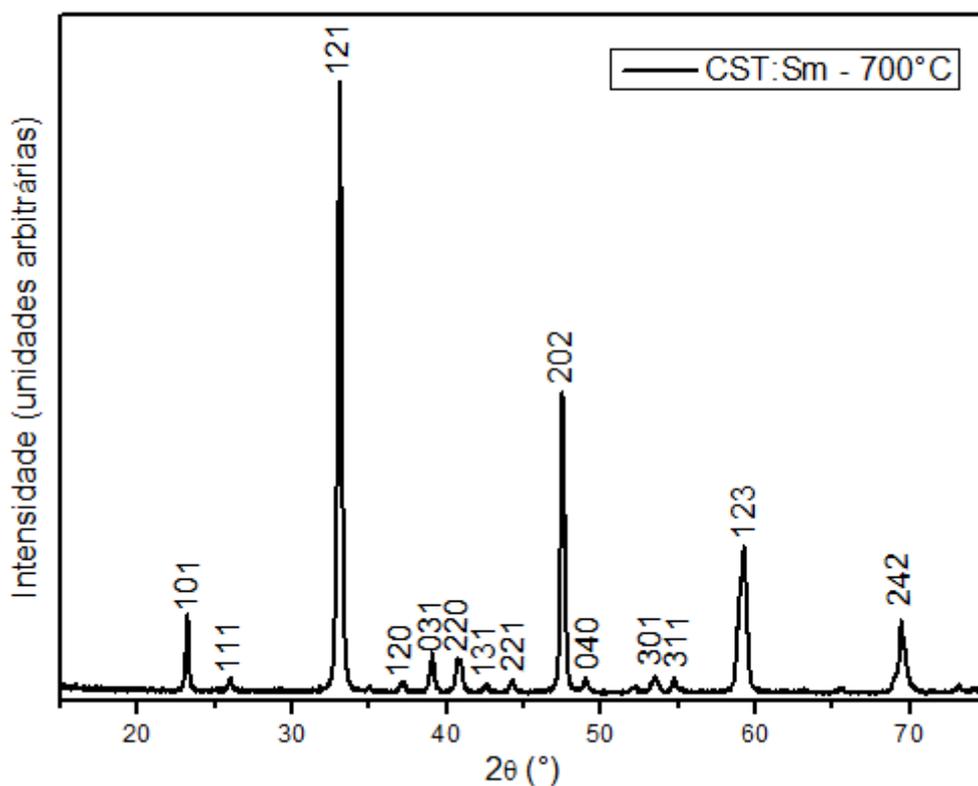


Figura 3: Difratograma obtido para o material CST:Sm calcinado a 700°C por 2 horas.

Acima de cada pico no difratograma da Figura 3 encontram-se valores referentes aos planos cristalinos, existentes na estrutura perovskita do tipo ortorrômbica do CST:Sm, que geram o padrão de difração, e podem ser indexados na Tabela abaixo:

Tabela 1: Planos cristalográficos do CST:Sm.

2θ	Plano cristalográfico	2θ	Plano cristalográfico	2θ	Plano cristalográfico
23	101	41	220	54	301
26	111	43	131	54,5	311
33	121	44,5	221	59,5	123
37	120	48	202	69,5	242
39	031	49	040		

Como o material sintetizado é inédito, não existe uma ficha cristalográfica ICDD para o mesmo, sendo assim seus picos foram comparados aos picos do CaTiO_3 puro. Outro motivo para tal comparação está no fato de que o CaTiO_3 é uma matriz muito receptiva, ou seja, ele consegue receber bem os dopantes sem que esses influenciem em sua estrutura.

4.2 Ordem - Desordem Estrutural

A DRX é utilizada para caracterizar a fase e avaliar a ordem-desordem estrutural do material a longa distância.

A partir do difratograma apresentado na Figura 4, é possível observar que a ausência completa de picos de difração no material tratado a 400 °C confirma que esse material não possui ordem a longa distância.

Os difratogramas dos pós calcinados a 450 e 500 °C apresentam indícios da formação de alguns picos, indicando o início do estabelecimento de ordem estrutural a longa distância.

Os intensos picos no difratograma do material tratado a 600 °C mostra que este é cristalino e possui ordem estrutural a longa distância, ou seja, o material possui uma periodicidade no sistema. O material tratado a 550°C apresenta ordem estrutural a longa distância, porém sem atingir a cristalinidade total.

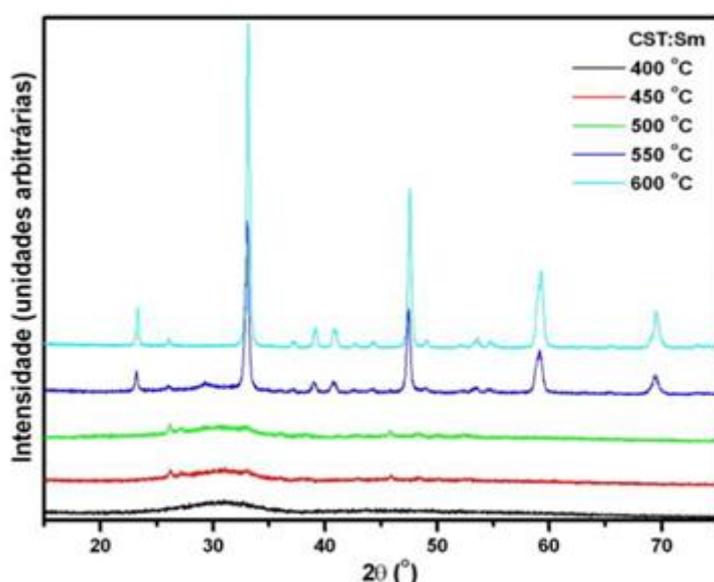


Figura 4: Difratograma do CST:Sm tratado termicamente de 400 a 600°C.

4.3 Emissão Luminescente

Uma vez que o tratamento térmico influencia diretamente na ordem-desordem estrutural do material e, conseqüentemente, na intensidade da emissão fotoluminescente, o CST:Sm foi tratado termicamente por 2 horas de 400 °C a 600 °C.

A Figura 5 mostra que a intensidade da emissão FL aumenta do material tratado termicamente a 400 °C para o tratado termicamente a 500 °C. Por outro lado, a intensidade da emissão FL diminui para o CST:Sm tratado termicamente a temperatura superiores a 500 °C.

A intensidade da emissão FL está relacionada com a ordem-desordem estrutural no sistema, e, como foi discutido pelos dados de DRX, essa é afetada pela mudança na temperatura de calcinação.

O material tratado a 400 °C apresenta emissão FL, porém de baixa intensidade, o que pode estar relacionado com a baixa quantidade de ordem estrutural presente nesse sistema. O aumento da ordem estrutural no material calcinado a 450 °C permite a emissão FL mais intensa que a do primeiro material.

O CST:Sm tratado termicamente a 500°C apresenta a maior intensidade de emissão FL. A banda observada estende-se na faixa do espectro visível, o que pode ser atribuído ao fato de que à essa temperatura existe uma quantidade de ordem estrutural no sistema que favorece à emissão FL.

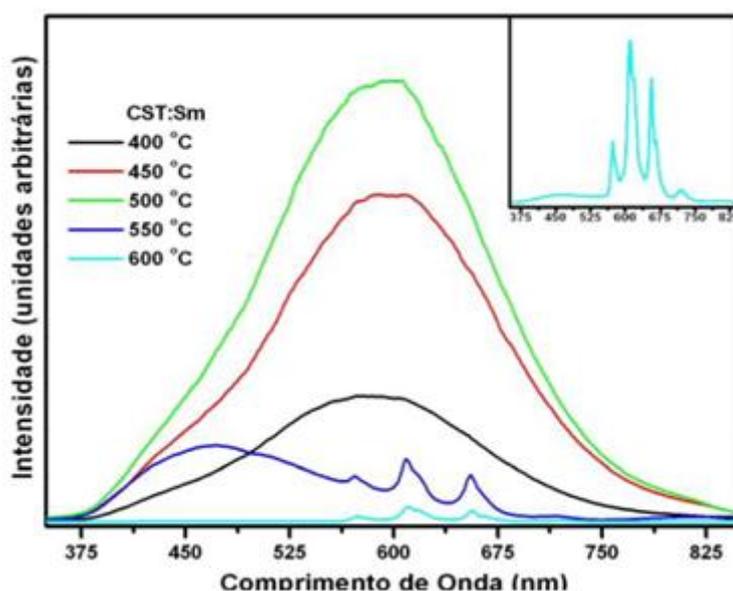


Figura 5: Espectros de fotoluminescência da amostra CST:Sm.

No espectro de emissão fotoluminescente da amostra calcinada a 550 °C é possível observar duas emissões luminescentes distintas, uma referente ao material e outra intrínseca ao íon terra rara presente. É possível notar que a emissão FL do material apresenta uma banda larga (com máximo em 470 nm) e estende-se de 375 a 850nm, enquanto a emissão do íon samário apresenta picos que podem ser notados em 567, 611 e 657 nm. Essas emissões existem

independentemente uma da outra. A interação entre elas permanece não reportada na literatura.

Quando a ordem estrutural é completamente alcançada, como é o caso do material tratado a 600 °C, observam-se apenas picos referentes às transições internas do íon samário, que possui camada *f* semi preenchida, nesse trabalho 4f⁵.

A fotoluminescência está associada com a presença de desordem estrutural, responsável pela formação de níveis eletrônicos dentro do “gap”, ou seja, a formação de níveis energéticos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), (PONTES, 2002). Os níveis energéticos entre a BV e a BC podem agir como centro de recombinação do par elétron-buraco, promovendo a emissão luminescente.

Por meio do espectro de absorção é possível calcular o “gap” óptico do material (Tabela 2) utilizando o método de Wood e Tauc. Através desses valores pode-se observar que o aumento da temperatura leva a um maior valor do “gap”, devido à maior organização do sistema.

Tabela 2: “Gap” óptico do CST:Sm tratado de 400°C a 600°C.

Temperatura (°C)	“gap” óptico (eV)
400	1,92
450	2,25
500	2,86
550	3,53
600	3,58

Os valores baixos do “gap” são relacionados a uma maior presença de níveis de energias intermediários entre a BV e BC, devido à presença de desordem ou ordem-desordem estrutural na rede desses materiais. Em um material cristalino, como é o caso da amostra tratada a 600 °C, não existe níveis de energia intermediários, por isso essa amostra possui um alto valor do “gap”. Estando ausentes os níveis energéticos entre a BV e a BC, não há a recombinação do par elétron-buraco, impossibilitando a emissão

fotoluminescente de banda larga, o que acontece com o CST:Sm calcinado a 600°C.

A Figura 6 ilustra em detalhe, a emissão fotoluminescente referente ao íon terra rara, Sm^{3+} , presente na amostra.

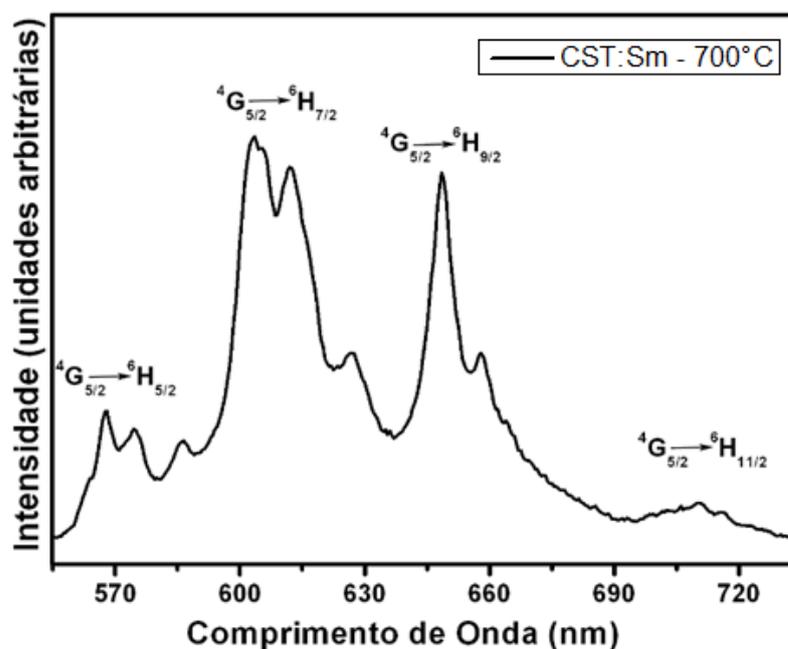


Figura 6: Espectros de fotoluminescência da amostra CST:Sm calcinado a 600 °C.

Os íons terra rara apresentam emissão luminescente na região do visível, devido às transições internas na camada f semi preenchida, nesse trabalho $4f^6$.

A Tabela 3 apresenta as emissões correspondentes às transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J= 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$), que são observadas na Figura 6, onde ${}^4G_{5/2}$ é o estado fundamental e 6H_J são os estados excitados do íon Sm^{3+} .

Tabela 3: Atribuições das emissões FL internas íon Sm^{3+} no CST:Sm.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Transição	Comprimento de Onda (nm)
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	567		
	574	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	648
	586		657
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	602	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	710
	606		715
	611		
	627		

Todas as atribuições das emissões fotoluminescentes foram baseadas em discussões presentes na literatura (KODAIRA, 2004, MARTEL, 1998 e HONMA, 2004.)

5 Conclusão

A utilização do método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente na síntese de um material com estrutura perovskita de titanato de cálcio dopado com estrôncio e samário. Esse método de síntese também proporciona condições favoráveis ao estudo da fotoluminescência, pois é realizado a baixas temperaturas, é de baixo custo e o material obtido é desordenado estruturalmente.

Através das técnicas de caracterização DRX, espectroscopia UV-Visível e emissão FL foi possível relacionar a emissão FL do CST:Sm com o conceito de ordem-desordem estrutural do sistema

Esse trabalho está em acordo com os relatos da literatura de que é necessária desordem estrutural para o material emitir FL.

Referências

BHAT, N. A.; SANGUNNI, K. S.; RAO, K. A. Fourier-transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses. **J Non-Cryst Solids**, v.319, p.192, 2003.

BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1a. ed., Berlin, Springer, 1994. p. 234.

de FIGUEIREDO, A. T. **Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência de CaTiO₃**. 2007. 108p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2007.

GONÇALVES, R. F.; CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T.; LOPES, K. P.; VALENTINI, A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; MACHADO, M. A. Fotoluminescência e Adsorção de CO₂ em Nanopartículas de CaTiO₃ Dopadas com Lantânio. **Química Nova**. v.27. p.862-865, 2004.

HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; SATO, R. & KOMATSU, T. Micro-Raman and photoluminescence spectra of Sm³⁺-doped b-BaB₂O₄ crystal lines written by YAG laser irradiation in glass. **J Phys Chem Solids**, v.65, p.1705, 2004.

HUANG, C.L, TSAI, J.T., CHEN, Y.B. Dielectric properties of (1-y)Ca_{1-x}La_{2x/3}TiO₃-y(Li,Nd)_{1/2}TiO₃ ceramic system at microwave frequency. **Materials Research Bulletin**, v36, p.547-556, 2001.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M.G. Fotoluminescência em Matérias com Desordem Estrutural. **Cerâmica**. V.50, p.138, 2004.

MARTEL, J. F.; JANDL, S.; LEJUS, A. M.; VIANA, B. & VIVIEN, D. Optical crystal field study of Sm O (C- and B-type). **J Alloy Compd**, v.275-277, p.353, 1998.

MELO, D. S.; **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2003.

KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L. & BRITO, G. E. S. Photoluminescence Behavior of the Sm³⁺ and Tb³⁺ Ions Doped Into the Gd₂(WO₄)₃ Matrix Prepared by the Pechini and Ceramic Methods. **J Braz Chem Soc**, v.15, p.890, 2004.

QIN, S.; BECERRO, A. I.; SEIFERT, F.; GOTTMANN, J. & JIANG, J. Z. Phase transitions in Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskites: effects of composition and temperature. **J Mater Chem**, v.10, p.1609, 2000.

QIN, S.; WU, X.; SEIFERT, F. & BECERRO, A. I. Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO₃-SrTiO₃ system. **J Chem Soc-Dalton Trans**, p.3751, 2002