

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Eu^{3+} E Bi^{3+} NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTE DA MATRIZ DE YVO_4

Marcela G. Matos^a, Emerson H. de Faria^a, Katia J. Ciuffi^a, Lucas A. Rocha^a, Eduardo J. Nassar^{a,*} e Marc Verelst^b

^aUniversidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201, Pq. Universitário, 4404-600 Franca – SP, Brasil

^bCentre d'Elaboration de Materiaux et d'Etudes Structurales, 29 Rue Jeanne Marving, 31055, Toulouse, Cedex 4, France

Recebido em 29/01/2018; aceito em 14/05/2018; publicado na web em 26/06/2018

CONCENTRATION EFFECT OF THE Eu^{3+} AND Bi^{3+} IN THE PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF YVO_4 MATRIX. Inorganic matrices have been extensively studied for several applications, mainly doped with lanthanoid ions presenting special spectroscopic properties. The radiation emission can be affected by several factors, such as; matrix, synthesis methodology, activating ions and sensitizers, and concentrations. Thus, in this work the matrix of yttrium vanadate doped with Eu^{3+} ions as activator and Bi^{3+} ions as sensitizer was prepared by the non-hydrolytic sol-gel methodology. Europium (III) and Bismuth (III) ions concentrations were varied in 1, 3 and 5% in mol with respect to the Y^{3+} ion and the samples were heat treated at 1000 °C. The X-ray diffraction analyzes showed a single phase of the yttrium vanadate matrix, indicating the non-influence of the dopant ions on the crystalline structure. The dopants concentrations presented influences on the spectroscopic properties of the emitting ion, the intensity parameters (Ω_2 e Ω_4), increased as a function of the increase of Bi^{3+} concentration, affecting the covalence of the bond and the rigidity of the system. The increase of Eu^{3+} concentration directly affected its environment, decreasing the symmetry and increasing the quantum efficiency. Finally, increasing the dopant ions promoted the decreasing the crystallite size.

Keywords: sol-gel non-hydrolytic; Judd-Ofelt parameter; lifetime; quantum efficiency.

INTRODUÇÃO

Atualmente a aplicação dos elementos lantanóides tem sido vasta, englobando craqueamento de petróleo, catalisador automotivo, ímãs permanentes, lasers, ligas, eletrônica, iluminação, concentradores solares, bio-análises, imageamento, visão noturna, comunicação, entre outros.¹

Diante de tantas aplicações, as propriedades luminescentes são de suma importância, a utilização em pequenas quantidades como ativadores ou dopantes em matrizes hospedeiras, preservam suas características espectroscópicas, tais como: tempo de vida na ordem de milissegundos, finas bandas de emissão e grande deslocamento Stokes.^{2,3}

Em 1962, Judd⁴ e Ofelt⁵ estudaram independentemente os mecanismos de dipolo elétrico forçado atuantes nas transições $f-f$ possibilitam as transições de estados de mesma paridade. Os parâmetros de intensidade fenomenológicos de Judd-Ofelt (Ω_λ , sendo $\lambda = 2, 4$ e 6) estudados trazem informações sobre a covalência da ligação química, qualidade e propriedades mecânicas do ambiente ao redor do íon, podendo ser calculados a partir dos espectros de absorção ou emissão dos íons lantanóides, utilizando os cálculos propostos por Judd-Ofelt.⁶

A inserção de íons metálicos (Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Li^+) em matrizes hospedeiras tem sido uma estratégia para sensibilizar os íons Ln^{3+} , intensificando a emissão desses através de transferência de energia.⁷ O íon Bi^{3+} é um metal de configuração $6s^2$ muito empregado como sensibilizador em matrizes hospedeiras, pois apresenta intensa e larga banda de absorção na região do UV, característica da transição $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$, a qual pode transferir energia para os estados excitados dos ativadores (íons Ln^{3+}) com níveis de menor energia, resultando na amplificação da luminescência.⁸⁻¹⁶ A importância do uso do íon Bi^{3+} tem sido mostrado na literatura como bom sensibilizador para a matriz YVO_4 .¹⁷⁻²²

O processo sol-gel é conhecido por ser uma metodologia utilizada no preparo de diversas matrizes hospedeiras contendo os íons Ln^{3+} ,²³ sendo a rota sol-gel não-hidrolítica importante para a formação dos

óxidos inorgânicos, empregando solventes orgânicos e sais metálicos como precursores. Esta rota promove a formação de partículas inorgânicas de diversas formas e tamanhos influenciada pela escolha do solvente que atua como doador de oxigênio.²⁴ Uma variedade de redes hospedeiras podem ser obtidas por essa metodologia.^{20, 25-44}

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi obter por meio do processo sol gel rota não-hidrolítica a matriz de YVO_4 dopadas com o íon ativador Eu^{3+} e Bi^{3+} como sensibilizador, ambos em diferentes concentrações com o intuito de promover a intensificação da emissão do íon Eu^{3+} . As caracterizações foram realizadas através da difração de raios X para identificação da fase cristalina formada e fotoluminescência do íon Eu^{3+} avaliando as propriedades espectroscópicas.

EXPERIMENTAL

Preparo dos precursores

Os precursores metálicos utilizados na preparação da matriz de YVO_4 , YCl_3 , EuCl_3 e VOCl_4 foram obtidos conforme descrito por Matos *et al.*^{20,28,33,38} Os respectivos óxidos foram calcinados à 900 °C e dissolvidos em HCl para a formação dos respectivos cloretos. As massas necessárias foram pesadas para a obtenção da solução de concentração de 0,1 mol L⁻¹, o pH da solução foi ajustado entre 4 e 5. Após total dissolução e sob aquecimento, foi adicionado lentamente álcool etílico até obtenção da solução etanólica.

Preparo da matriz via sol gel

O processo Sol Gel rota não hidrolítica vem sendo utilizado em nosso grupo de pesquisa Sol Gel – UNIFRAN, a partir do método publicado por Acosta *et al.*,⁴⁵ modificações foram sendo realizadas para adaptação do método.^{20,28,29,33,35,36,38,46} A matriz de vanadato de ítrio apresenta fórmula genérica ABO_4 com íons Y^{3+} pertencentes ao sítio A e íons V^{5+} ao sítio B, as porcentagens dos precursores em mols dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+} foram em substituição ao sítio A (Y^{3+}) e estão

*e-mail: eduardo.nassar@unifran.edu.br

Tabela 1. Composição em porcentagem em mols dos íons $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ dopados na matriz de YVO_4

Amostra	A1*	A2*	A3*	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Proporção $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ (% em mol)	1/1	1/3	1/5	3/1	3/3	3/5	5/1	5/3	5/5

*as amostras A1, A2 e A3 estão discutidas na ref.²⁰

descritas na Tabela 1, o solvente utilizado para todas as sínteses foi o álcool etílico PA.

Os sólidos obtidos após secagem em estufa a 100 °C apresentaram caráter bastante higroscópico, necessitando de serem armazenadas em dessecador sob vácuo, as amostras sofreram tratamento térmico à 1000 °C por 4 h.

Caracterizações

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X por meio do método do pó, foram realizados em um difratômetro RIGAKU MiniFlex II operando à 30 kV e 15 mA utilizando um monocromador da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), variando o ângulo de obtenção entre 10 - 70°. Todas as amostras foram processadas com passo de 0,05°/10 s.

Espectroscopia fotoluminescente (FL)

Os espectros foram obtidos a partir das amostras no estado sólido, acondicionados em capilares, à temperatura ambiente, sob excitação contínua com lâmpada de Xe (450 W). O espectrofluorímetro utilizado foi Horiba Jobin Yvon Fluorolog3 equipado com monocromadores duplo (excitação e emissão) e fotomultiplicadora R 928 Hamatsu. A emissão coletada a 90° do feixe de excitação. As fendas de excitação e emissão utilizadas foram posicionadas, respectivamente, em 2,0 e 1,0 nm com tempo de integração igual a 0,5 ms e passo de 0,5 nm. O filtro de emissão utilizado foi G1227 (100% de transmitância, para $\lambda > 450 \text{ nm}$). As curvas de decaimento radiativo foram obtidas utilizando-se um acessório de fosforimetria equipado com uma lâmpada pulsada de Xe (5 J/pulso).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X para as amostras A4 à A9, tratadas à 1000 °C para as amostras A1, 2 e 3 não estão apresentados, os difratogramas constam na literatura.²⁰

Os picos observados nos difratogramas estão em conformidade com os da matriz de YVO_4 , nenhum pico relacionados aos óxidos de ítrio III, európio III, bismuto III e vanádio V estão presente nas Figuras 1 e 2. A Tabela 2 apresenta os índices de Miller para os três principais picos e suas respectivas porcentagem com relação a intensidade.

Com exceção das amostras A2 e 6, todas as outras apresentaram porcentagens de intensidades dos picos com índice de Miller (112) e (312) em relação ao pico (200), em concordância com o padrão de difração JCPDS 72-274, os quais foram atribuídos à fase tetragonal de corpo centrada, com grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}). As amostras A2 e 6 apresentaram porcentagens dos picos em $2\theta = 33,5$ e $49,7^\circ$ muito próximas, semelhante ao padrão JCPDS 17-341, pertencendo ao mesmo grupo espacial. Os íons usado como dopantes na matriz YVO_4 na substituição dos íons Y^{3+} apresentam raios iônicos próximos, afetando pouco a simetria do íon. O íon Y^{3+} ocupa um sítio de simetria D_{2d} na forma de um bisdisfenóide circundado por oito ligantes O^{2-} sem centro de inversão.^{12,47} Os íons Eu^{3+} e Bi^{3+} substituem os sítios dos íons Y^{3+} devido a similaridade dos raios iônicos entre eles 1,09^{20,30} (Eu^{3+}), 1,20²⁰ (Bi^{3+}) e 0,88 \AA ,²² (Y^{3+}), contudo distorções

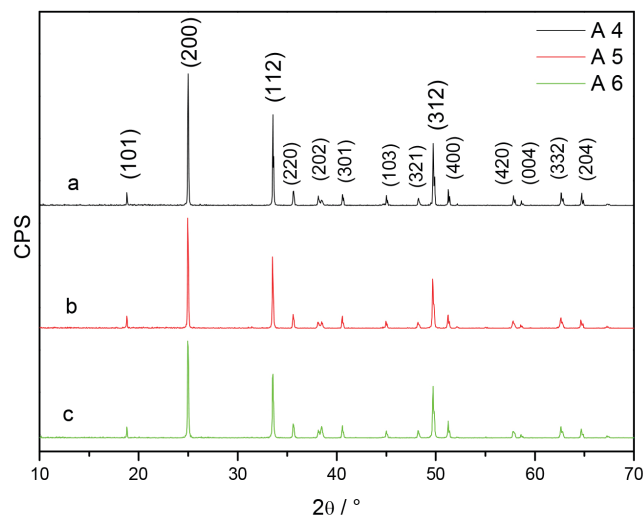


Figura 1. DRX da matriz YVO_4 dopado com 3% de íon Eu^{3+} variando a concentração do íon Bi^{3+} , a) 1%, b) 3% e c) 5%

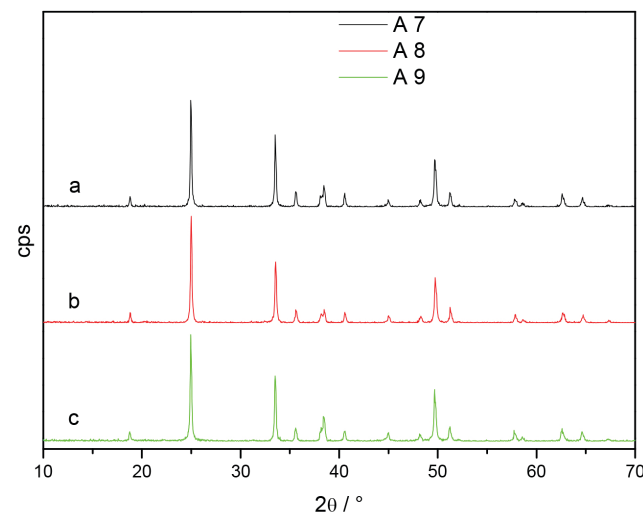


Figura 2. DRX da matriz YVO_4 dopado com 5% de íon Eu^{3+} variando a concentração do íon Bi^{3+} , a) 1%, b) 3% e c) 5%

do sítio de simetria do íon Y^{3+} devem acontecer. A substituição dos íons V^{5+} é praticamente impossível devido à grande diferença entre os raios iônicos (V^{5+} raio 0,36 \AA).⁴⁸ A intensidade relativa dos picos dos difratogramas indica o crescimento preferencial no plano (200) da estrutura, que pode estar relacionado à inserção de espécies mais volumosas no sítio A, ocasionando na distorção da estrutura.⁴⁹

O tamanho dos cristalitos podem ser estimados através da equação de Scherrer (Eq. 1),^{30,50} usando a largura a meia altura dos picos de reflexão obtidos no DRX.

$$L = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

em que L é o tamanho médio dos cristalitos, λ comprimento de onda

Tabela 2. Índices de Miller e porcentagem dos três principais picos do difratograma de raios X para as amostras

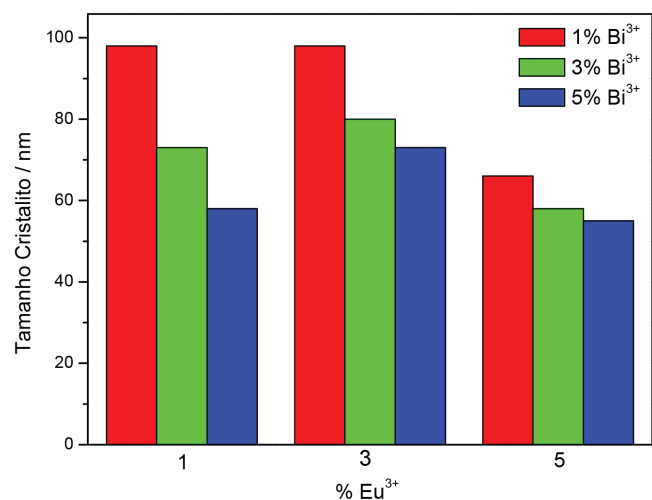
Amostra	2 θ (degree) / Índice de Miller / (%)		
	(200)	(112)	(312)
A1	25,01 (100%)	33,56 (61,2%)	49,76 (41,2%)
A2	24,96 (100%)	33,54 (66,7%)	49,73 (63,4%)
A3	24,97 (100%)	33,53 (64,5%)	49,71 (43,2%)
A4	25,00 (100%)	33,55 (69,6%)	49,72 (48,1%)
A5	24,96 (100%)	33,52 (65,2%)	49,68 (45,5%)
A6	24,96 (100%)	33,56 (65,5%)	49,72 (55,2%)
A7	24,96 (100%)	33,52 (67,8%)	49,70 (44,1%)
A8	24,99 (100%)	33,55 (57,8%)	49,72 (42,3%)
A9	24,96 (100%)	33,52 (61,2%)	49,68 (48,9%)

*erro da medida 3%.

da radiação de raios X (0,154056 nm), K é uma constante relacionada a forma do cristalito e pode ser considerado igual a unidade, e β é a largura a meia altura dos picos em radiano.

A Tabela 3 apresenta o tamanho médio dos cristalitos para as amostras obtidos a partir do difratogramas de raios X.

O tamanho médio dos cristalitos apresentou um comportamento semelhante para as amostras em função do aumento da porcentagem do íon Bi^{3+} , para as amostras contendo porcentagens fixas de íon Eu^{3+} o tamanho do cristalito diminuiu com o aumento da concentração do íon Bi^{3+} , fato que pode estar relacionado com a migração dos dopantes para a superfície ou regiões de contorno das partículas impedindo o seu crescimento.^{51,52} A Figura 3 mostra a dependência do tamanho do cristalito em função do aumento da concentração do íon Bi^{3+} .

**Figura 3.** Tamanho do cristalito em função da concentração do íon Eu^{3+} e Bi^{3+}

As amostras A7, 8 e 9 contendo a concentração fixa de 5% do íon Eu^{3+} apresentaram os menores valores de tamanho de cristalito, podendo ser atribuído a porcentagem final dos dopantes serem maior que as demais amostras.

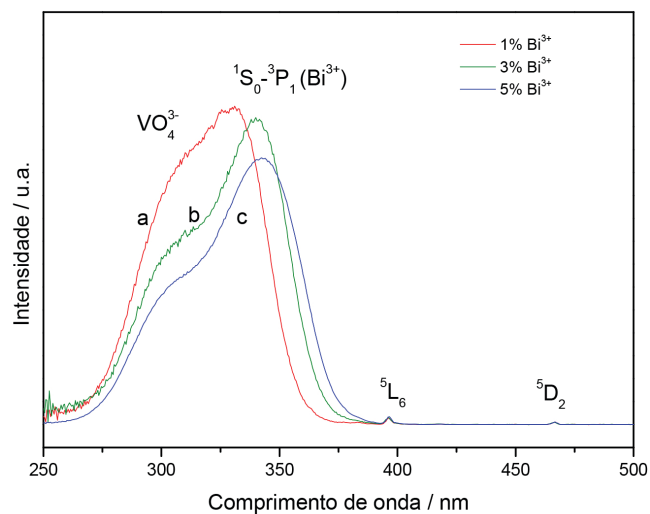
Tabela 3. Média do tamanho dos cristalitos para as amostras

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Tamanho do Cristalito (nm)	98	73	58	98	80	73	66	58	55

Saltarelli *et al.*³⁰ obteve tamanho de cristalito ao redor de 28 nm para amostras preparadas na presença de catalisador e 55 nm na ausência, utilizando como precursor o cloreto de ítrio III e tratamento térmico de 800 °C para obtenção da matriz. A mesma autora em 2015²⁷ sintetizou o YVO_4 substituindo o precursor cloreto de ítrio III por alcóxido de ítrio III, obtendo cristalitos de 15 nm e 24 nm, para as amostras com e sem catalisador. Matos *et al.*²⁸ preparando a matriz de vanadato de ítrio dopado com íon európio III e tratado à 1000 °C obteve cristalito na ordem de 50 nm. Todas as amostras foram preparadas com porcentagens fixa do íon Eu^{3+} em 1% em relação ao íon Y^{3+} . Esses trabalhos mostraram que a metodologia, condições de síntese, precursores, concentração e tipo de dopante influenciam no tamanho dos cristalitos.

Fotoluminescência (FL)

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de excitação para as amostras A4, 5, 6, 7, 8 e 9, da matriz $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{Bi}^{3+}$ variando as concentrações dos dopantes e fixando o comprimento de onda de emissão em 618 nm. Os espectros para as amostras A1, 2 e 3 estão disponíveis na literatura.²⁰

**Figura 4.** Espectro de excitação para matriz de YVO_4 dopada com 3% do íon Eu^{3+} com variação da concentração do íon Bi^{3+} em 1% (a), 3% (b) e 5% (c)

A Tabela 4 apresenta os valores de comprimento de onda relativos as bandas de transferência de carga (BTC) atribuídas ao ânion vanadato e ao íon bismuto III para as amostras.

Os espectros de excitação dos sólidos foram obtidos à temperatura ambiente e são apresentados nas Figuras 4 e 5, independente da concentração dos íons ativadores e sensibilizadores, observou-se considerável predominância da BTC em menores comprimento de onda entre 275 à 375 nm, em relação às bandas relativas as transições $f-f$ do íon Eu^{3+} . Os espectros apresentam perfis semelhantes diferenciando dos máximos de excitação, como mostra a Tabela 4. Esses máximos são atribuídos a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ do ânion VO_4^{3-} .^{28,48,53} A energia desta banda está relacionada às transições do nível do estado fundamental ¹A₂ (¹T₁) para os estados excitados

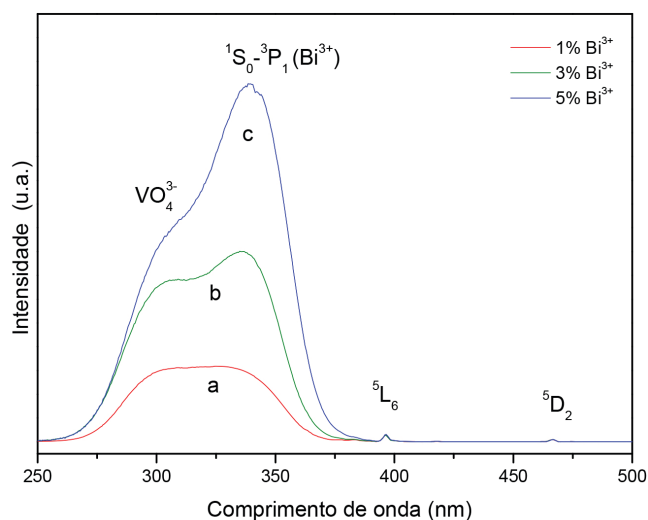


Figura 5. Espectro de excitação da matriz de YVO_4 dopada com 5% de íons Eu^{3+} com variação da concentração de íons Bi^{3+} em 1% (a), 3% (b) e 5% (c)

Tabela 4. Comprimento de onda da banda de transferência de carga para as amostras de YVO_4 dopada com os íons Eu^{3+} e Bi^{3+} nas diferentes concentrações

Amostras	Comprimento de onda (λ , nm)	Comprimento de onda (λ , nm)	
		BTC (VO_4^{3-})	BTC (Bi^{3+})
1% Eu^{3+} /1% Bi^{3+}	1000 °C	311	325
1% Eu^{3+} /3% Bi^{3+}		310	336
1% Eu^{3+} /5% Bi^{3+}		304	343
3% Eu^{3+} /1% Bi^{3+}	1000 °C	311	329
3% Eu^{3+} /3% Bi^{3+}		308	339
3% Eu^{3+} /5% Bi^{3+}		308	341
5% Eu^{3+} /1% Bi^{3+}	1000 °C	305	333
5% Eu^{3+} /3% Bi^{3+}		306	335
5% Eu^{3+} /5% Bi^{3+}		303	338

1A_1 (1D) e 1B_1 (1D) do ânion VO_4^{3-} , de acordo com a teoria do orbital molecular,¹⁹ a transferência de energia ocorre mais facilmente do grupo VO_4^{3-} para os íons Eu^{3+} , devido à diferença de raio iônico entre V^{5+} : 0,36 Å e Eu^{3+} : 1,09 Å. O processo de excitação da espécie aniônica VO_4^{3-} ocorre por processo de transição permitida.⁴⁸

O comprimento de onda da BTC pode ser influenciado pelo número de coordenação, carga aniônica, grau de covalência e polarizabilidade da ligação química,⁵³ a alta energia da BTC indica uma maior interação metal-ligante. Assim, com o aumento da concentração dos dopantes Eu^{3+} e Bi^{3+} observa-se um deslocamento para comprimentos de ondas maiores, menor energia, diminuído assim a interação metal-ligante, fato que pode estar relacionado às diferenças de raios iônicos Y^{3+} (0,88 Å), substituído por Eu^{3+} (1,09 Å) e Bi^{3+} (1,20 Å). Os íons Eu^{3+} incorporados na matriz de YVO_4 estão substituindo os íons Y^{3+} no retículo devido a similaridade dos raios iônicos e o número de coordenação igual a 8.⁵⁴

A literatura tem descrito a preparação da matriz YVO_4 dopada com íons Eu^{3+} obtida pelo metodologia sol-gel hidrolítica e não-hidrolítica,^{28,27,30} os quais apresentam bandas de transferência de carga no intervalo de 308 à 324 nm, uma banda simétrica. Nas amostras após a adição do íon Bi^{3+} a larga banda na região de menor comprimento de onda aparece assimétrica composto de pelo menos duas outras bandas (Tabela 4), as quais podem ser atribuídas ao ânion VO_4^{3-} ($\lambda = 303$ à 311 nm)²⁰ e ao íon Bi^{3+} ($\lambda = 325$ à 340 nm).⁸

As transições $f-f$ do íon Eu^{3+} presentes na região de baixa energia, entre os comprimento de onda de 380 até 500 nm, apresentaram menor intensidade em relação à BTC. As transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (396 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (467 nm) dentro da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} foram observadas nos espectros de excitação de todas as amostras.

As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros de emissão do íon Eu^{3+} na matriz obtidos sob excitação monitorada no máximo da BTC e no nível 5L_6 do íon Eu^{3+} para as amostras contendo 3 e 5% do íon Eu^{3+} , os espectros da amostra contendo 1% já foram apresentados na literatura.²⁰

Os espectros de emissão das amostras apresentaram perfis semelhantes, independentemente da concentração dos dopantes e do comprimento de onda de excitação. As finas bandas são características das transições do íon Eu^{3+} relativas ao estado excitado 5D_0 para o fundamental 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), bandas na região de comprimento de onda ao redor de 530 nm, atribuídas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, são observadas para todas as amostras. Os difratogramas de raios X não indicaram fases diferentes e nem a formação de óxido, apenas a fase do vanadato de ítrio, mesmo com a variação da porcentagem dos

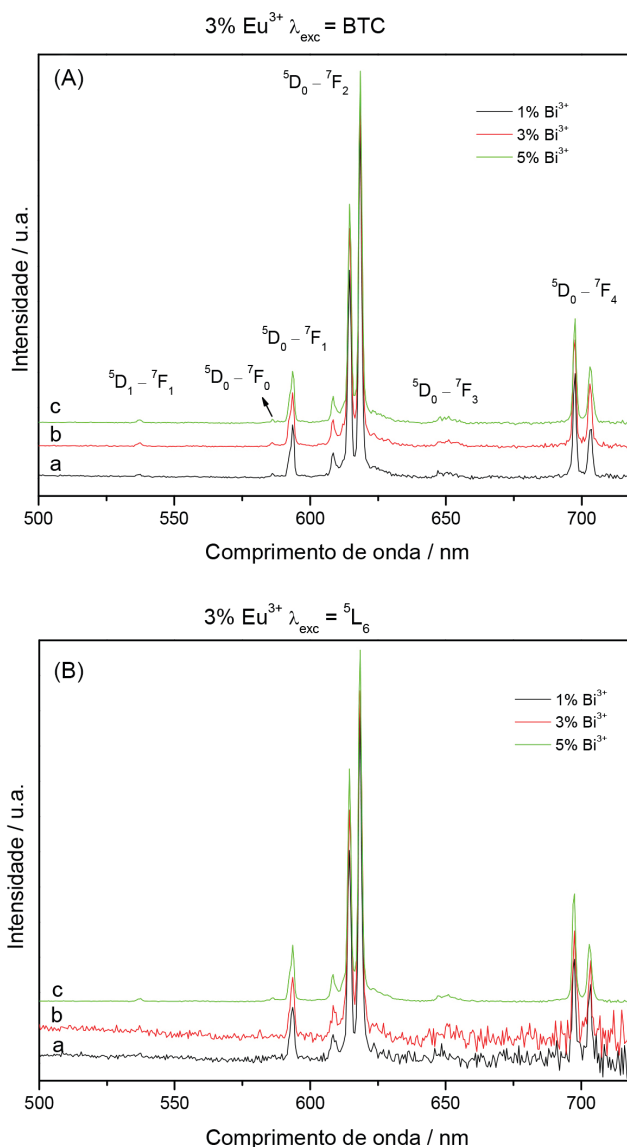


Figura 6. Espectros de emissão da matriz de YVO_4 dopada com 3% do íon Eu^{3+} com variação da concentração do íon Bi^{3+} em 1% (a), 3% (b) e 5% (c), $\lambda_{exc} = BTC$ (A) e 5L_6 (B)

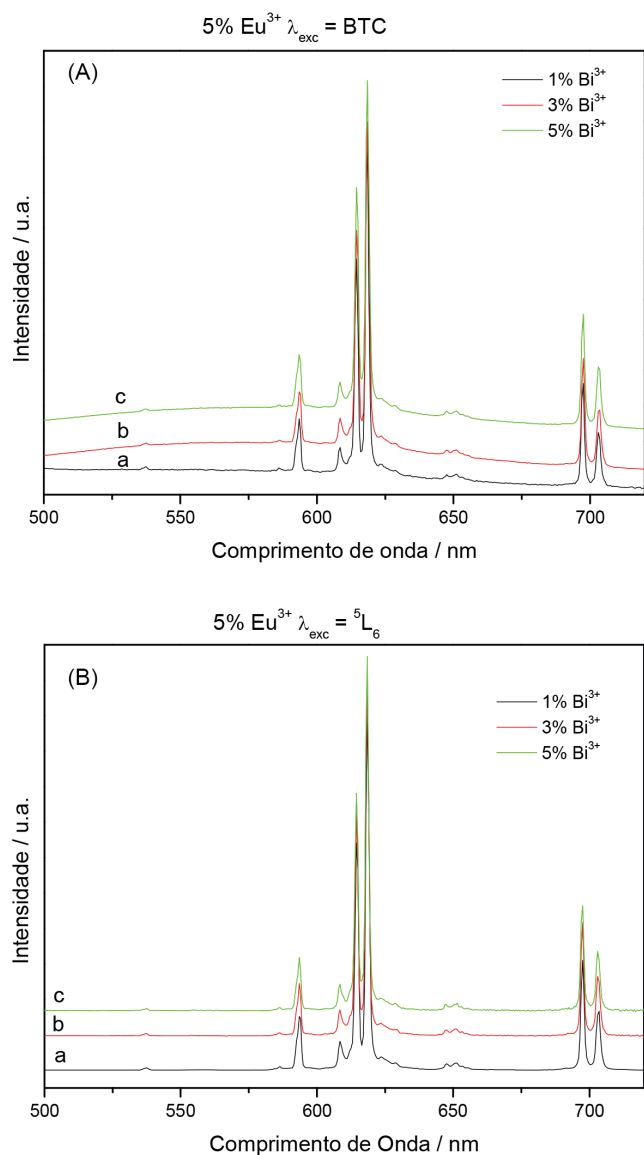


Figura 7. Espectros de emissão da matriz de YVO_4 dopada com 5% do íon Eu^{3+} com variação da concentração do íon Bi^{3+} em 1% (a), 3% (b) e 5% (c), $\lambda_{\text{exc}} = \text{BTC}$ (A) e 5L_6 (B)

íons dopantes Eu^{3+} e Bi^{3+} . Assim, os íons dopantes não influenciaram a estrutura da matriz, independente do porcentagem utilizada. A similaridade nos espectros de emissão, quando excitados na BTC ou

diretamente no nível 5L_6 do próprio íon Eu^{3+} vem confirmar essas observações do DRX. As larguras a meia alturas das bandas relativas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foram em torno de 2,0 nm, com erro de 0,1 nm, indicando o não desdobramento dos estados energéticos do íon emissor, fato que deveria ocorrer se houvesse a existência de mais de um sítio emissor, portanto, a confirmação de um único sítio de simetria pode ser observado através dos espectros de emissão.

A banda correspondente à transição de caráter dipolo-elétrico (DE) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, centralizada em 618,5 nm, apresentou-se mais intensa em relação à transição de caráter dipolo-magnético (DM) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, indicando que o íon Eu^{3+} ocupa um sítio sem centro de inversão de simetria. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é conhecida como hipersensível, nos espectros obtidos não foram observadas quaisquer alterações da mesma, indicando que o íon Eu^{3+} ocupa o mesmo sítio de simetria na matriz, provavelmente com grupo pontual D_{2d} .⁵⁵ A presença da banda relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, centralizada em 588 nm, sugere que o íon Eu^{3+} ocupa um sítio sem centro de inversão de simetria. O perfil simétrico desta banda indica somente uma componente, confirmando que a emissão do íon Eu^{3+} ocorre a partir de um único sítio na matriz. Esses estados energéticos não sofrem influência do campo cristalino ($2J + 1$), sendo observado somente uma banda no espectro de emissão.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros espectroscópicos das amostras contendo diferentes concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+} . Os tempos de vida do estado excitado (nível 5D_0 , monitorados na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) foram obtidos por ajustes matemáticos dos decaimentos experimentais, as taxas de decaimento radiativo e as eficiências quânticas do nível 5D_0 foram calculadas a partir dos espectros de emissão e dos tempos de vida, tendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (permitida por dipolo-magnético) como referência. Para obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt utilizou-se o programa Lumpac.⁵⁶

As curvas de tempo de vida de emissão (Figura 8) apresentaram decaimento monoexponencial, indicando que o íon Eu^{3+} ocupa somente um sítio de simetria, confirmando a observação relativa a banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Os valores do tempo de vida são similares para as diferentes comprimento de onda de excitação e das porcentagens dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+} , indicando que os relativamente baixos tempos de vida podem estar sendo influenciados pela ressonância entre os níveis de energia do íon Eu^{3+} e a banda de transferência de carga do íon Bi^{3+} ,²⁰ além da energia de fônon da matriz, responsável pelos decaimentos não radiativos. O tempo de vida do íon Eu^{3+} dopado na matriz de YVO_4 obtido via sol-gel apresentam valores na ordem de 1,0 ms,^{28,30,57} o decrescimento ocorre após a adição do dopante Bi^{3+} .²⁰ Comparando com outras matrizes, como Nb_2O_5 tratada a 900 °C²⁵ e o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ tratada a 800 °C,⁴² ambas obtida pela metodologia não-hidrolítica os valores de tempo de vida foram da ordem de 1,0 e 2,0 ms, respectivamente. As energias de fônon dessas matrizes são: óxido de nióbio (Nb_2O_5) 900 cm^{-1} , óxido de ítrio e alumínio (YAG)

Tabela 5. Valores de tempo de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), probabilidade radiativa (A_{rad}), razão das áreas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{02}/I_{01}) e eficiência quântica (η), para as amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$, com excitação monitorada em 394,5 nm, calculados por meio do programa Lumpac⁵⁶

Amostras	τ (ms)	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	A_{rad} (s^{-1})	I_{02}/I_{01}	η (%)
A1	0,57	13,98	6,89	519,73	7,15	26,85
A2	0,62	11,23	5,78	447,90	6,02	21,99
A3	0,69	11,02	6,30	478,01	6,47	38,11
A4	0,59	14,78	7,37	566,78	7,48	28,56
A5	0,58	12,27	6,55	519,67	7,12	25,93
A6	0,51	14,83	8,63	613,89	8,17	31,44
A7	0,52	14,75	10,43	637,48	8,13	34,19
A8	0,50	15,87	10,55	662,83	8,68	31,98
A9	0,51	16,06	10,08	680,49	9,33	34,28

Erro de 5%. Índice de refração padrão do Lumpac: 1,50.

840 cm^{-1} e a do vanadato de ítrio (YVO_4) 890 cm^{-1} , portanto, a maior contribuição para o decréscimo do tempo de vida pode estar relacionado ao aumento da porcentagem dos íons dopantes promovendo supressão da luminescência por concentração.

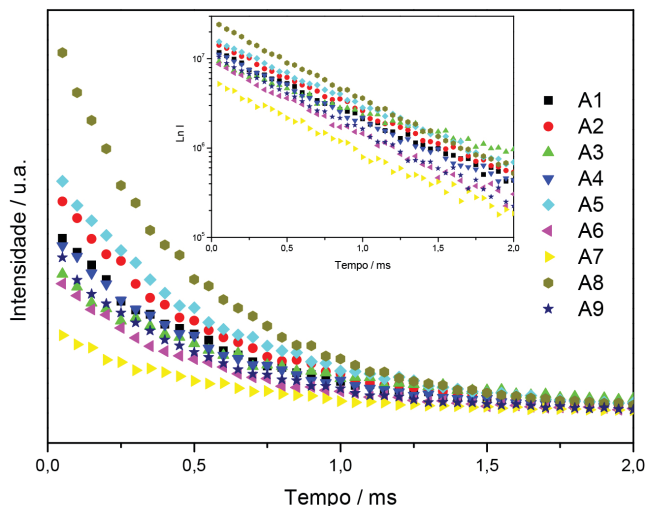


Figura 8. Curvas de decaimento da luminescência para as amostras excitadas no nível 5L_6 , fixando o comprimento de emissão no nível 7F_2

A mudança no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} pode afetar a intensidade das bandas relativas às transições do estado excitado 5D_0 para o fundamental 7F_J ($J = 0, 2, 3$ e 4), com exceção da transição de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, portanto, essa transição pode ser utilizada como padrão para medidas de intensidades relativas das outras bandas do espectro de emissão.^{58,59} Assim, pequenas alterações nessa razão poderá indicar mudanças na simetria do íon Eu^{3+} . A Figura 9 mostra as razões de intensidades relativas das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+} .

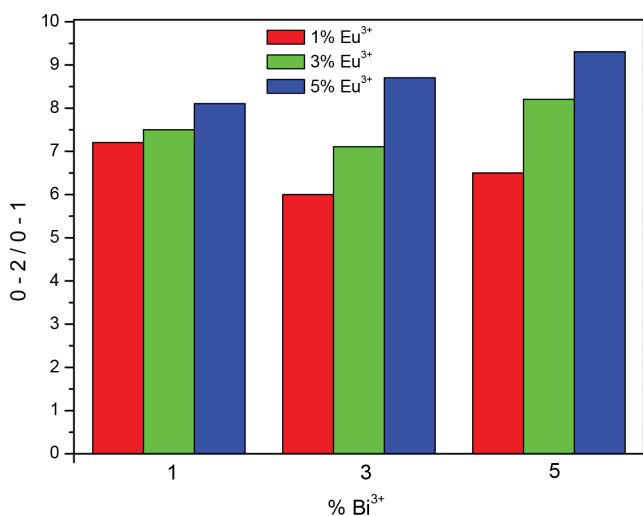


Figura 9. Razão das intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+}

A Figura 9 apresenta comportamento semelhantes quando a concentração do íon Bi^{3+} e fixada, o aumento da concentração do íon Eu^{3+} provoca um aumento na razão das intensidades relativas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para todas as concentrações de Bi^{3+} , indicando que a quantidade de íons dopantes podem estar distorcendo o ambiente químico devido aos pequenos aumentos dos raios iônicos dos

dopantes Eu^{3+} (1,09 Å) e Bi^{3+} (1,20 Å) com relação ao íon Y^{3+} (0,88 Å), promovendo uma diminuição na simetria do íon Eu^{3+} . O aumento mais acentuado na razão das bandas foi observado para as amostras contendo 3 e 5% do íon Bi^{3+} devido ao maior raio iônico deste íon, o qual pode estar influenciando a simetria ao redor do íon emissor Eu^{3+} , produzindo subgrupos pontuais. O aumento na concentração do íon Bi^{3+} afeta diretamente o ambiente do íon Eu^{3+} .

Os parâmetros de intensidade das transições $f-f$ dos íons de terras raras, Ω_2 e Ω_4 , tem sido instrumento de estudo para obtenção de informações sobre o ambiente químico do íon Eu^{3+} , tais como microssimetria, covalência da ligação e rigidez do retículo sob a influência das transições vibrônicas.^{40,60-64} As Figuras 10 e 11 apresentam a dependência dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+} .

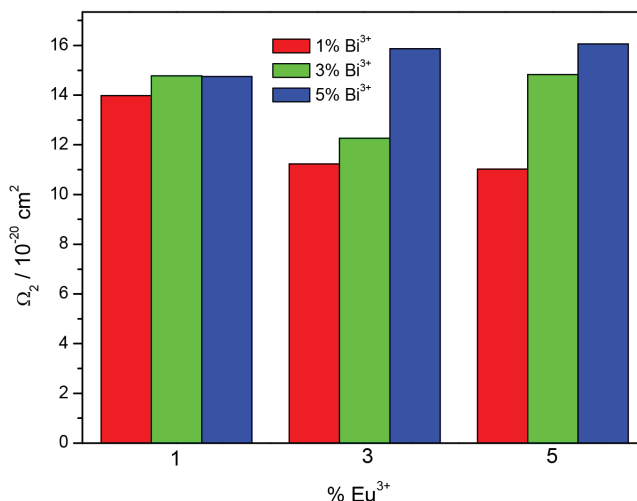


Figura 10. Parâmetro de intensidade (Ω_2) em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+}

O parâmetro de intensidade Ω_2 mostra mudanças na microssimetria do íon Eu^{3+} e a covalência da ligação em função da concentração dos íons dopantes,⁶⁵ maiores valores para o Ω_2 indica uma maior covalência da ligação química e uma menor simetria para o íon, fato esse também observado através da alta razão das bandas referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que indicou ambiente de baixa simetria para o íon Eu^{3+} . Observa-se que para a concentração constante do íon Eu^{3+} e variação da concentração do íon Bi^{3+} os valores de Ω_2 aumenta, isso pode ser atribuído a maior distorção da simetria devido ao maior raio iônico do Bi^{3+} .

A Figura 11 mostra a dependência do parâmetros Ω_4 com a concentração dos dopantes em relação a rigidez estrutural da matriz e a influência direta das transições vibrônicas,^{62,63} os baixos valores do Ω_4 podem indicar uma maior rigidez no ambiente químico dos sistemas.⁶⁶ O comportamento é similar ao observado para o Ω_2 , para uma concentração fixa do íon Eu^{3+} e variação da concentração do íon Bi^{3+} ocorre um aumento no parâmetro Ω_4 , podendo estar indicando uma diminuição na rigidez do sistema dependente do dopante Bi^{3+} .

Esses sistemas estudados apresentaram valores de Ω_2 maiores que Ω_4 , sugerindo que o íon não ocupa um ambiente químico com centro de simetria, confirmado pela presença da banda correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.^{67,68} A literatura tem mostrado sistemas semelhantes a esse.^{20,32} Sistemas que apresentam Ω_4 maior que Ω_2 indicam que o íon Eu^{3+} está ocupando sítio de alta simetria, como observados para sistemas como o YAG que apresenta sítio com centro de inversão.^{40, 65, 69,70}

A eficiência quântica (η) do estado excitado 5D_0 poder ser determinada pela razão do coeficiente de emissão radiativa (A_{rad}) pela total

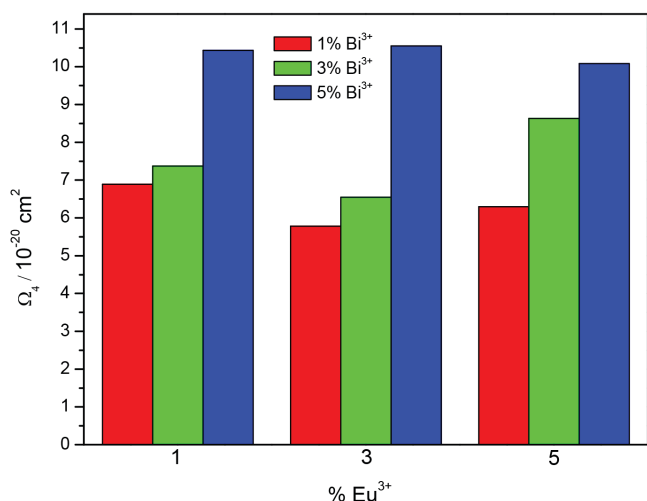


Figura 11. Parâmetro de intensidade (Ω_4) em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+}

(A_T), onde $A_T = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$.^{64,71,72} A Figura 12 apresenta a dependência da eficiência quântica em função das concentrações dos íons dopantes.

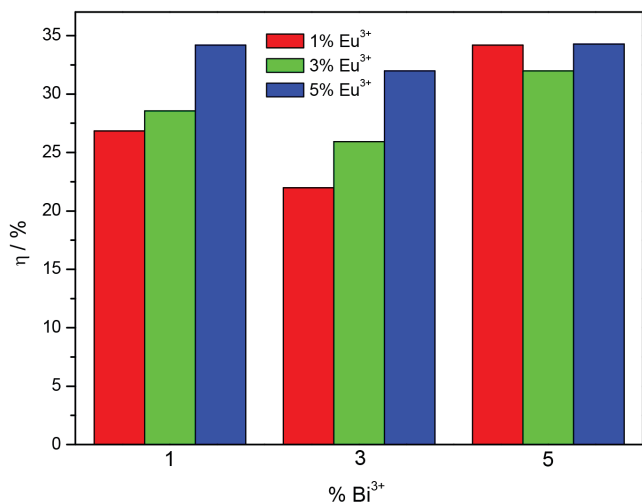


Figura 12. Eficiência quântica (η) em função das concentrações dos íons Eu^{3+} e Bi^{3+}

A eficiência quântica para concentrações fixas do íon Bi^{3+} mostrou-se dependente da concentração do íon Eu^{3+} , com o aumento, mais ativadores estão dispostos na rede cristalina podendo ser sensibilizados pela transferência de energia do íon Bi^{3+} para o íon Eu^{3+} . O aumento da eficiência quântica é dependente da emissão espontânea radiativa (A_{rad}), na Tabela 5 nota-se que as concentrações que obtiveram maiores η também apresentaram maiores A_{rad} .

CONCLUSÃO

A metodologia sol-gel não-hidrolítica tem apresentado em diversos trabalhos na literatura sua eficácia na preparação de matrizes hospedeiras para íons lantanóides, produzindo fases puras com características para aplicações como emissores de radiação nos diversos campos do conhecimento. Neste trabalho, o estudo da incorporação de íons sensibilizadores (Bi^{3+}) para produzir um aumento de emissão dos íons ativadores (Eu^{3+}), mostrou a dependência da concentração desses íons nas propriedades espectroscópicas dessa matriz.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dependem da concentração do íon Bi^{3+} , quando a concentração do íon Eu^{3+} se mantém

fixa, o aumento da concentração do íon Bi^{3+} , com raio iônico de 1,20 Å, provoca a diminuição do tamanho do cristalito, reduzindo a distância interatômica favorecendo um maior recobrimento dos orbitais e por consequência aumentando a covalência da ligação e a rigidez do sistema.

A eficiência quântica e a simetria do íon Eu^{3+} mostraram serem dependentes das concentrações dos íons, a concentração fixa do íon Bi^{3+} e variação do íon Eu^{3+} mostrou um aumento na razão das bandas referentes as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ relacionadas a diminuição da simetria.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras de fomento, CNPq (304348/2013-9) e CAPES, à FAPESP nos processos 2011/20313-8 (M.G.M), 2011/09823-4, 2012/11673-3, e 2011/51858-0 (E.J.N.). Ao Prof. Dr. M. L. A. Silva da Universidade de Franca pelos dados de difração de raios X, e finalmente ao CEMES-CNRS pelo desenvolvimento de parte deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G.; *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165.
- Wei, Q.; Chen, D.; *Opt. Laser Technol.* **2009**, *41*, 783.
- Biju, S.; Reddy, M. L. P.; Freire, R. O.; *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 393.
- Judd, B. R.; *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750.
- Ofelt, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
- Malta, O. L.; Carlos, L. D.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 889.
- Natarajan, V.; Dhobale, A. R.; Lu, C.-H.; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 290.
- Chen, L.; Zheng, H.; Cheng, J.; Song, P.; Yang, G.; Zhang, G.; Wu, C.; *J. Lumin.* **2008**, *128*, 2027.
- Park, W. J.; Jung, M. K.; Im, S. J.; Yoon, D. H.; *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *313-314*, 373.
- Park, J. Y.; Jung, H. C.; Raju, G. S. R.; Moon, B. K.; Jeong, J. H.; Kim, J. H.; *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 719.
- Park, J. Y.; Jung, H. C.; Raju, G. S. R.; Moon, B. K.; Jeong, J. H.; Son, S.-M.; Kim, J. H.; *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 572.
- Ningthoujam, R. S.; Singh, L. R.; Sudarsan, V.; Singh, S. D.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *484*, 782.
- Xia, Z.; Chen, D.; Yang, M.; Ying, T.; *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 175.
- Mu, Z.; Hu, Y.; Chen, L.; Wang, X.; *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1687.
- Hong, J.-H.; Zhang, Z.-G.; Cong, C.-J.; Zhang, K.-L.; *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2431.
- Nguyen, H.-D.; Mho, S.; Yeo, I.-H.; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1754.
- Takeshita, S.; Isobe, T.; Niikura, S.; *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1515.
- Takeshita, S.; Isobe, T.; Sawayama, T.; Niikura, S.; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1067.
- He, Y.; Zhao, M.; Song, Y.; Zhao, G.; Ai, X.; *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1144.
- Matos, M. G.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; Verelst, M.; *Opt. Mater.* **2016**, *62*, 12.
- Sun, J.; Xian, J.; Xia, Z.; Du, H.; *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1818.
- Park, W. J.; Jung, M. K.; Yoon, D. H.; *Sens. Actuators, B* **2007**, *126*, 324.
- Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissiere, C.; Nicole, L.; *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 3.
- Bilecka, I.; Niederberger, M.; *Electrochimica Acta.* **2010**, *55*, 7717.
- Matias, C. R.; Nassar, E. J.; Dexpert-Ghys, J.; Verelst, M.; Rocha, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 2558.
- Pereira, P. F. S.; Nogueira, I. C.; Longo, E.; Nassar, E. J.; Rosa, I. L. V.; Cavalcante, L. S.; *J. Rare Earths* **2015**, *33*, 113.
- Saltarelli, M.; Matos, M. G.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *73*, 283.

28. Matos, M. G.; de Faria, E. H.; Rocha, L. A.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Sarmiento, V. H. V.; *J. Lumin.* **2014**, *147*, 190.
29. Pereira, P. F. S.; Matos, M. G.; Ferreira, C. M. A.; De Faria, E. H.; Calefi, P. S.; Rocha, L. A.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2014**, *146*, 394.
30. Saltarelli, M.; Luz, P. P.; Matos, M. G.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; *J. Fluoresc.* **2012**, *22*, 899.
31. Silva, G. M.; de Faria, E. H.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 473.
32. Pereira, P. F. S.; de Moura, A. P.; Nogueira, I. C.; Lima, M. V.; Longo, E.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; Nassar, E. J.; Rosa, I. L. V.; *J. Alloys Compds.* **2012**, *526*, 11.
33. Matos, M. G.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *375*, 63.
34. Alfenas, C. dos S.; Ricci, G. P.; de Faria, E. H.; Saltarelli, M.; de Lima, O. J.; da Rocha, Z. N.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Montanari, L. B.; Martins, C. H. G.; Ciuffi, K. J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *338*, 65.
35. Ricci, G. P.; Rocha, Z. N.; Nakagaki, S.; Castro, K. A. D. F.; Crotti, A. E. M.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; *Appl. Catal., A* **2010**, *389*, 147.
36. Pereira, P. F. S.; Matos, M. G.; Ávila, L. R.; Nassar, E. C. O.; Cestari, A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2010**, *130*, 488.
37. Cestari, A.; Ávila, L. R.; Nassar, E. C. O.; Pereira, P. F. S.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nakagaki, S.; Gomes, A. C. P.; Nassar, E. J.; *Mater. Res.* **2009**, *12*, 139.
38. Matos, M. G.; Pereira, P. F. S.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1120.
39. Cestari, A.; Bandeira, L. C.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; *J. Alloys Compds.* **2009**, *472*, 299.
40. Nassar, E. J.; Pereira, P. F. S.; Nassar, E. C. O.; Ávila, L. R.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2244.
41. Ciuffi, K. J.; Caetano, B. L.; Rocha, L. A.; Molina, E. F.; Rocha, Z. N.; Ricci, G. P.; de Lima, O. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; *Appl. Catal., A* **2006**, *311*, 122.
42. Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Mello, C.; de Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Carlos, L. D.; *J. Lumin.* **2005**, *111*, 159.
43. Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; de Lima, O. J.; Rocha, L. A.; Mello, C.; Ciuffi, K. J.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 238.
44. Ciuffi, K. J.; de Lima, O. J.; Sacco, H. C.; Nassar, E. J.; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *304*, 126.
45. Acosta, S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Lefèvre, P.; Mutin, P. H.; Vioux, A.; *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *170*, 234.
46. de Lima, O. J.; Papacero, A. T.; Rocha, L. A.; Sacco, H. C.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Bueno, L. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Mater. Charact.* **2003**, *50*, 101.
47. Rambabu, U.; Munirathnam, N. R.; Chatterjee, S.; Reddy, B. S.; Han, S.-D.; *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 4801.
48. Zhou, Y.H.; Lin, J.; *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1426.
49. de Sousa Filho P. C.; Serra, O. A.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 636.
50. Li, J.; Chem, Y.; Yin, Y.; Yao, F.; Yao, K.; *Biomaterials* **2007**, *28*, 781.
51. Vijatovic, M. M.; Stojanovic, B. D.; Bobic, J. D.; Ramoska, T.; Bowen, P.; *Ceram. Int.* **2010**, *36*, 1817.
52. Cassia-Santos, M. R.; Mendes, S. B.; Gurgel, M. F. C.; Figueiredo, A. T.; Godinho Jr. M.; Braz, C. E. M.; Longo, E.; *Cerâmica* **2014**, *60*, 259.
53. Cavalli, E.; Angiuli, F.; Belletti, A.; Boutinaud, P.; *Opt. Mater.* **2014**, *36*, 1642.
54. Fan, B.; Qi, S.; Zhao, W.; *Opt. Mater.* **2018**, *76*, 329.
55. Oliveira, H. H. S.; Cebim, M. A.; Da Silva, A. A.; Davolos, M. R.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 619.
56. Basu B. B. J.; Vasantharajan, N.; *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1701.
57. Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O.; *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 772.
58. de Souza, R.F.; Railsback, B.; *Terræ Didactica* **2012**, *8*, 73.
59. Ishizaka, T.; Nozaki, R.; Kurokawa, Y.; *J. Phys. Chem. Solids.* **2002**, *63*, 613.
60. Nassar, E.J.; Serra, O.A.; Souza-Aguiar, E.F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 121.
61. da Silva, A.A.; Davolos, M.R.; *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 1226.
62. Jorgensen, C.K.; Reisfeld, R.; *J. Less-Common Met.* **1983**, *93*, 107.
63. Babu, A. B.; Jamalajah, B. C.; Suhasini, T.; Rao, T. S.; Moorthy, L. R.; *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 574.
64. Walsh, B. M. In *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*; Di Bartolo, B., Forte, O., eds.; Springer: Netherlands, 2006, p. 403 e 433.
65. de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. de M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva Jr., E. F.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
66. Sá Ferreira, R. A.; Nobre, S. S.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Carlos, L. D.; Malta, O. L.; *J. Lumin.* **2006**, *121*, 561.
67. Santos, J. G.; Dutra, J. D. L.; Alves, S.; De Sá, G. F.; Da Costa, N. B.; Freire, R. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 236.
68. Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C.; *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 401.
69. Kodaira, C.A.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Serra, O. A.; *J. Lumin.* **2003**, *101*, 11.
70. Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, North Holland, Amsterdam, 1984.
71. Ferreira, C. M. A.; Freiria, G. S.; de Faria, E. H.; Rocha, L. A.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2016**, *170*, 686.
72. Lourenço, A. V. S.; Kodaira, C. A.; Souza, E. R.; Felinto, M. C. F. C.; Malta, O. L.; Brito, H. F.; *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 1548.