



Síntese e propriedades luminescentes de fosfatos de terras raras de alta entropia

Palavras-Chave: Óxidos de alta-entropia, nanomateriais, luminescência.

Autores(as):

André Wallace Martins Coelho - IQ, Unicamp

Dayane Vieira Nascimento dos Santos - IQ, Unicamp

Prof. Paulo Cesar de Souza Filho - IQ, Unicamp

INTRODUÇÃO:

No início do século atual, iniciaram estudos a respeito da formação de materiais de alta-entropia, cuja estrutura cristalina apresenta diversos componentes localizados de forma aleatória em uma matriz hospedeira, de forma que a entropia configuracional. Em geral, este aumento de entropia pode conduzir a uma maior estabilidade termodinâmica do composto, influenciando nas características físicas e químicas. Há diversas estruturas de interesse para a geração de materiais de alta entropia, sendo que os ortofosfatos são considerados bons hospedeiros para íons terras raras (TR^{3+}) por apresentarem certas características como alta estabilidade química, térmica, fotoestabilidade e principalmente a facilidade de se formar nanocristais. O método comum de síntese desses materiais é a partir da coprecipitação em meio aquoso e, dessa forma, são produzidos os diversos tipos de materiais cerâmicos. Em relação às possíveis estruturas de fosfatos de TR, a partir de metais entre La e Gd são geradas estruturas cristalinas tal como a monazita (monoclínica) ou do rabdofano hidratado (hexagonal), enquanto os elementos como Gd e Lu formam a estruturas análogas à xenotima anidra (tetragonal) [1]. Nestas matrizes, pode ocorrer o efeito emissão por upconversion, que corresponde a uma luminescência anti-Stokes em que a absorção de dois ou mais fótons de baixa energia resulta em fótons de maior energia na região do visível ou do UV. É importante o uso de uma rede cristalina adequada pois esta influência em fatores como a distância íon-íon, número de coordenação e arranjo no espaço tridimensional, que conseqüentemente determinam a eficiência da emissão [2].

De modo geral, os $TRPO_4$ apresentam grande potencial se tratando de óxidos e cerâmicas de alta entropia devido às suas propriedades favoráveis como alta estabilidade térmica e baixa condutividade térmica. Então, o projeto em questão tem como objetivo sintetizar ortofosfatos de terras raras de alta entropia e analisar suas características físicas e químicas, preparando amostras com quantidades equimolares de íons TR^{3+} , incluindo os dopantes Eu^{3+} e Tb^{3+} , e avaliando os efeitos da alta entropia em relação às propriedades estruturais e ópticas.

Metodologia

Foram preparadas composições contendo quantidades equimolares de cátions TR, em concentração de 20%, com os metais Y, Gd, Yb, Lu e Eu (i.e. $(Y_{0,2}Gd_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2})PO_4$) e outro composto contendo Y, La, Gd, Ce e Tb (i.e. $(Y_{0,2},La_{0,2},Gd_{0,2},Ce_{0,2},Tb_{0,2})PO_4$), além de um material de referência materiais de referência contendo apenas Y e Eu (i.e. $(Y_{0,8}Eu_{0,2})PO_4$). A partir dessas informações foram calculadas e pesadas a quantidade necessária de cada amostra do nitrato de terra rara $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; Lu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; EuCl_3 \cdot 6H_2O; Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ totalizando-se 2 mmol de TR. Em relação aos íons fosfato, foi utilizado o composto tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) como precursor que, quando em contato com a água, sofre o processo de hidrólise progressiva e conseqüentemente gera os íons PO_4^{3-} . Para o preparo dessa amostra foi planejado que a proporção $TR^{3+} / P_3O_{10}^{3-}$ fosse de 1/2, logo foram realizadas pesagens para 4 mmol de íons $P_3O_{10}^{3-}$. A partir dessas informações foram adicionados a quantidade suficiente de água Milli-Q aos béqueres para preparar soluções 0,1 mol L⁻¹ e, na seqüência misturaram-se as soluções em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador. As misturas foram aquecidas a 90 °C em banho de silicone por aproximadamente 3 h sob agitação constante. Após a síntese, as amostras foram purificadas através da filtração do material e ressuspensão seguida de centrifugação com água. Na seqüência foram realizadas as caracterizações para se obter informações a respeito do material sintetizado, envolvendo principalmente espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e espectroscopia de luminescência.

Resultados e discussão

Através de espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR, averiguou-se a presença dos íons PO_4^{3-} na amostra. Na figura 1 é apresentado o espectro referente às amostras sintetizadas; vale ressaltar que os sinais mais relevantes são referentes a estiramentos simétricos e assimétricos P-O localizados em, aproximadamente, ν_3 1000 cm⁻¹ e 1063 cm⁻¹, ν_1 988-1000 cm⁻¹, ν_4 520 e 620 cm⁻¹, além disso também foi detectado um largo pico na região de 3000 a 3500 cm⁻¹ que é referente ao estiramento O-H, concluindo que há presença de água na amostra [3].

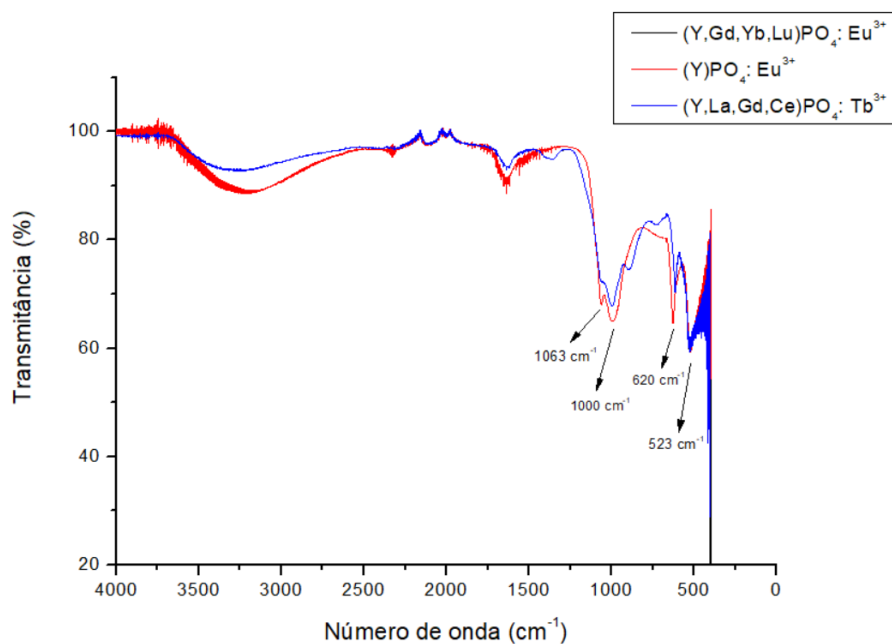


Figura 1: Espectros no infravermelho (FTIR) dos sólidos $TRPO_4: Eu^{3+}$ e $TRPO_4: Tb^{3+}$.

Tendo em vista a conclusão a respeito dos estiramentos, buscou-se também obter mais informações sobre os sólidos obtidos. Em seguida foram realizadas análises de DRX para obter informações a respeito da fase que é formada desses cristais. Na figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras dopadas com európio e térbio, em ambos os casos pode-se observar que não há picos bem definidos das fases esperadas para amostras, como monazita ou xenotima. Conclui-se que as amostras podem apresentar-se como sólidos parcialmente amorfos, de modo que a evolução da cristalinidade dos materiais em função da temperatura será estudada em etapas posteriores.

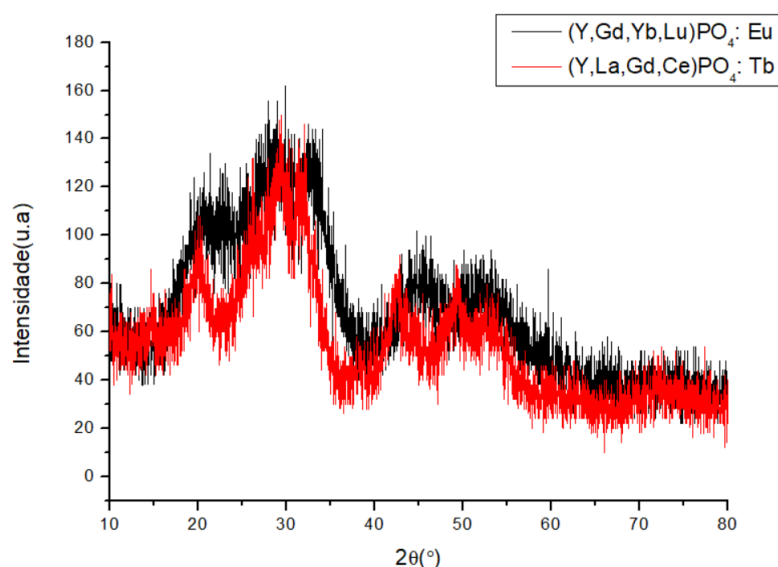


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras em pó dopadas com Eu e Tb.

Para verificar informações a respeito da luminescência dos materiais foram coletados espectros de emissão e excitação para os dois materiais de alta-entropia. A figura 3 corresponde ao espectro de excitação do material dopado com európio. Neste espectro, é possível observar o resultado de uma emissão em 615 nm com diversos picos estreitos, marcados no espectro, referentes às transições intra-4f características deste elemento (Eu), marcados entre os níveis 5I_6 até o 5D_2 , partindo do nível energético 7F_0 , além disso é possível principalmente destacar, dentre todos os picos largos, o comprimento de onda de máxima excitação, ou seja o pico de maior intensidade, definido em 394 nm ao qual será utilizado para excitar o material e obter um espectro de emissão do mesmo [4].

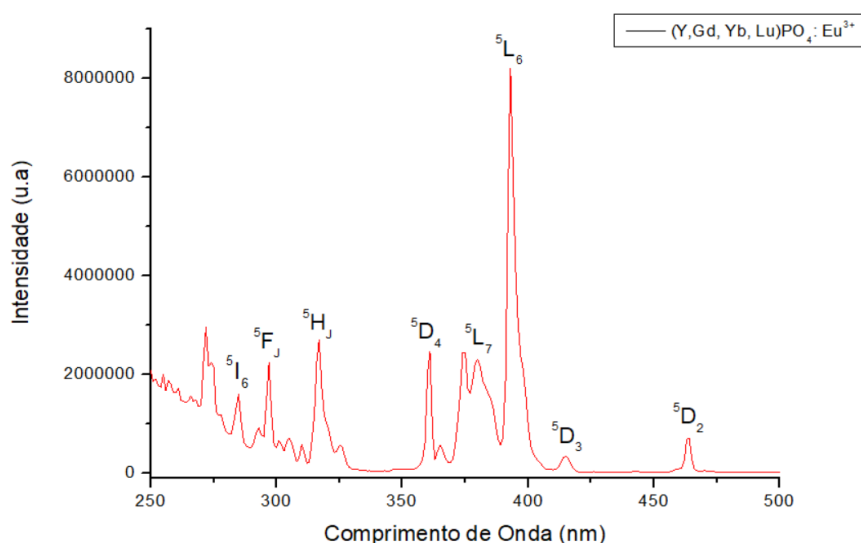


Figura 3: Espectros de excitação do Eu^{3+} em 615 nm.

Na figura 4 estão representados os espectros de emissão fosfatos de terras raras dopados com európio e térbio excitados em 394 e 376 nm, respectivamente, e as transições de seus respectivos níveis energéticos. No espectro referente a emissão com Európio apresentam bandas que estão situadas na região vermelho-alaranjada e apresentam transições como as de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e dipolo elétrico hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) incluindo a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ao qual é relatado em simetria do tipo C_n , C_{nv} e C_v . Isto sugere, em princípio, a formação de uma fase monocínica ou hexagonal para os sólidos. Já o espectro da amostra dopada com térbio apresentou picos pouco intensos que são característicos da transição do Tb^{3+} partindo do estado excitado 5D_4 até os níveis 7F_3 até 7F_6 , porém, não foi possível ser visto picos para quando os valores de J são 1 e 2, entre aproximadamente 650 nm, que é uma região no espectro de bastante ruído, por serem destacados como picos de baixa intensidade.

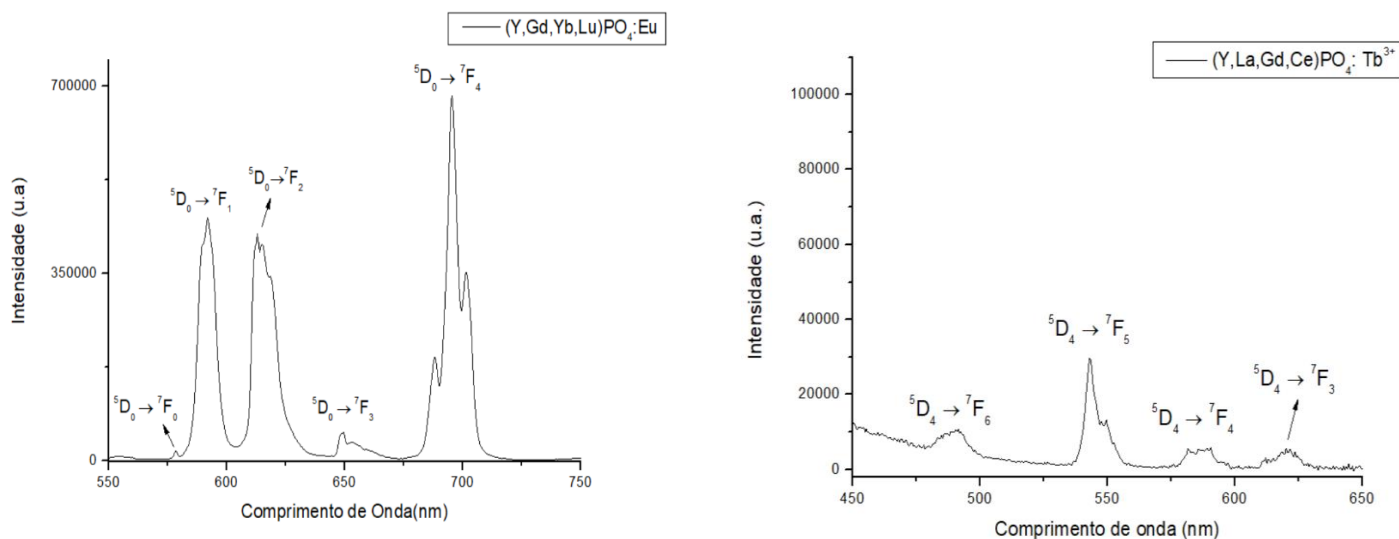


Figura 4: Espectros de emissão do Eu^{3+} e Tb^{3+} sob excitação em 394 e 376 nm.

Conclusão

O trabalho em questão buscou compreender mais a respeito dos ortofosfatos alta-entropia em relação a suas características físicas e químicas, principalmente destacando as propriedades espectroscópicas do material além de sua estrutura cristalina e sua influência. No geral, pode-se concluir que a partir do método de coprecipitação foi possível obter uma matriz não estão presentes os elementos terras-raras localizados de forma desordenada. A fase em questão gerada possui caráter amorfo e foi possível detectar as transições de estados energéticos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} gerados ao obter os espectros de emissão e excitação dos mesmos, efeito gerado pelo processo de up-conversion. Vale ressaltar que foram realizadas outras caracterizações não apresentadas que também fornecem informações e conclusões a respeito dos sólidos de alta entropia, dentre elas a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Raman e que estão se complementando e fornecendo diversas informações para se aprofundar mais a respeito do material ao qual está sendo trabalhado, como a simetria do mesmo, e que ainda estão em processo de análise para definição.

Referências

- [1] Zhao, Zifan. (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})PO₄: A high-entropy rare-earth phosphate monazite ceramic with low thermal conductivity and good compatibility with Al₂O₃. *Jou. Mat. Sci. & Tech.*. 2019, 35, 2892-2896.
- [2] Tymiński, Artur. Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? *Studies on nanocrystalline REPO₄ (RE=Y, La, Gd, Lu) doped with Yb³⁺ and Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ or Tm³⁺ions.* *Jou. Lum.* 2017, 181, 411-420.
- [3] Hezel, A.; Ross, S. Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions—III. Spectra-structure correlations in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula MXO₄. *Spectrochimica acta.*, 1966, Vol. 22, p. 1949-1961.
- [4] Hachani, S, et al., Synthesis, Luminescence, and Energy Transfer Properties of YPO₄:Gd³⁺, Eu³⁺ and YP₃O₉:Sm³⁺, Eu³⁺ Phosphors. *Journal of fluorescence*, 2019, 29, p. 665-672.
- [5] Oliveira, Rosivania S.. Tunable photoluminescence of nanostructured LaPO₄:Eu³⁺/Tb³⁺ synthesized via a microwave-assisted ethylene glycol route. *Ceramics international*. 2017, 43, p. 8276-8283.