

SÍNTESE E PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE FOSFATOS DE EURÓPIO III*

Oswaldo A. Serra e Rosemeiri M. Campos

Depto. de Química, Laboratório de Terras Raras, FFCLRP – USP – Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto – 14.049 – SP

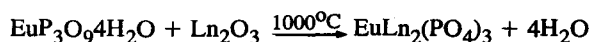
Recebido em 28/06/91

Rare Earth (RE) trimetaphosphates yield heated at 1000°C in the presence of RE oxides double phosphates. The new phosphates (EuLn₂)(PO₄)₃ were spectroscopically characterized by their IR and luminescent properties.

INTRODUÇÃO

Trimetafosfatos de terras raras, aquecidos a temperaturas acima de 1000°C, liberam P₄O₁₀, transformando-se em fosfatos¹. Európio III vem sendo utilizado como “phosphor” em várias matrizes, entre elas fosfatos^{2, 3}. Recentemente novas técnicas de obtenção de fosfatos de Eu³⁺ têm sido descritas⁴⁻⁷, tendo em vista principalmente diluir o Eu³⁺ em matrizes, diminuindo assim o “quenching” por concentração.

Com o objetivo de preparar compostos luminescentes de Eu³⁺, em matrizes de fosfatos de terras raras, sintetizamos por processo de estado sólido os compostos EuLn₂(PO₄)₃, sendo Ln = La, Gd, Y e Lu; pela seguinte reação:



EXPERIMENTAL

Os fosfatos duplos, EuLn₂(PO₄)₃, foram preparados a partir de uma mistura estequiométrica de EuP₃O₉4H₂O¹ e Ln₂O₃. As misturas, contendo os reagentes finamente pulverizados, foram aquecidas por 7h em barquinhas de platina a 1000°C, sem ocorrer fusão das amostras. A total transformação dos reagentes em fosfatos duplos foi controlada por espectroscopia de infravermelho¹, usando um espectrofotômetro Perkin – Elmer modelo 1430. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos no SPEX Fluorolog II a 25°C.

Foram ainda preparados os compostos EuPO₄, por decomposição do EuP₃O₉4H₂O e LaEu₂(PO₄)₃ por reação do LaP₃O₉3H₂O com Eu₂O₃.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de excitação dos compostos são todos praticamente iguais, com exceção do EuGd₂(PO₄)₃ que apresenta duas bandas adicionais em 304,5 e 310,0 nm, indicando transferência de energia do Gd³⁺ ao Eu³⁺, conforme Figura 1 e Tabela I.

Os espectros de emissão dos compostos EuLa₂(PO₄)₃, LaEu₂(PO₄)₃, EuPO₄ e EuGd₂(PO₄)₃, bastante semelhantes entre si, são também semelhantes ao espectro do composto KMgLa_{1.7}Eu_{0.3}(PO₄)₂⁶, que os autores consideram isotópico da monazita (monoclínico P2_{1/m}). As três bandas fortes relativas a ⁵D₀ → ⁷F₁ (~ 590 nm) (Figura 2, Tabela II), aliadas à banda fraca ⁵D₀ → ⁷F₀ (578,2 nm) e as quatro bandas

Tabela I – Comprimentos de onda de excitação, (λ, nm) do Eu³⁺ observados nos compostos EuLa₂(PO₄)₃ e EuGd₂(PO₄)₃, λ_{em} = 592 nm a 25 °C.

níveis de exc.	EuLa ₂ (PO ₄) ₃	EuGd ₂ (PO ₄) ₃
⁵ L ₆	392.5	393.0
⁵ L ₇	381.5 379.0	379.0
⁵ G ₂₋₈	376.5 374.0	374.5
⁵ L ₈	350.0	365.5
⁵ D ₄ , ⁵ L ₉ , ⁵ L ₁₀	360.0 348.5	360.5 348.5
⁵ H ₃	321.0 316.0	324.5 316.5
⁶ P _{7/2} *		310
⁶ P _{5/2} *		304.5

* níveis do Gd³⁺

⁵D₀ → ⁷F₂ (~ 615,0 nm); são indicativas do sítio de baixa simetria ocupado pelo Eu³⁺ (C_{2v}, C₂, C_i, C_s ou C₁)⁸, das quais C_i e C_s seriam compatíveis com P2_{1/m}⁹.

Os espectros dos compostos EuY₂(PO₄)₃ e EuLu₂(PO₄)₃, (figura 3), diferem dos outros, por não apresentarem a banda ⁵D₀ → ⁷F₀, conterem apenas duas transições fortes em ⁵D₀ → ⁷F₁ e uma intensificação das bandas ⁵D₀ → ⁷F₂ com relação às ⁵D₀ → ⁷F₁. Considerando apenas as duas bandas de ⁷F₁, poderemos ter como simetrias ⁸D₃ ou C_{3h}, caso consideremos três bandas teríamos D_{2d}, compatível com o grupo espacial I4_{1/amd} encontrado para o KMgY(PO₄)₂⁶ isotópico com o YPO₄ tipo zircão.

Os espectros de emissão, diferem daqueles obtidos por Parent¹⁰ para os compostos NaSrEu(PO₄)₂ e KCaEu(PO₄)₂ aos quais foram atribuídas simetrias C_{3v} e D₃, respectivamente. Constatamos ainda, que a emissão dos compostos de Y e Lu eram mais intensas que nos demais e ainda que, como nos demais fosfatos citados em literatura, a transição ⁵D₀ → ⁷F₁ (dipolo – magnético) é sempre mais intensa do que as outras.

* Dedicado ao Prof. Ernesto Giesbrecht pela passagem dos 70 anos.

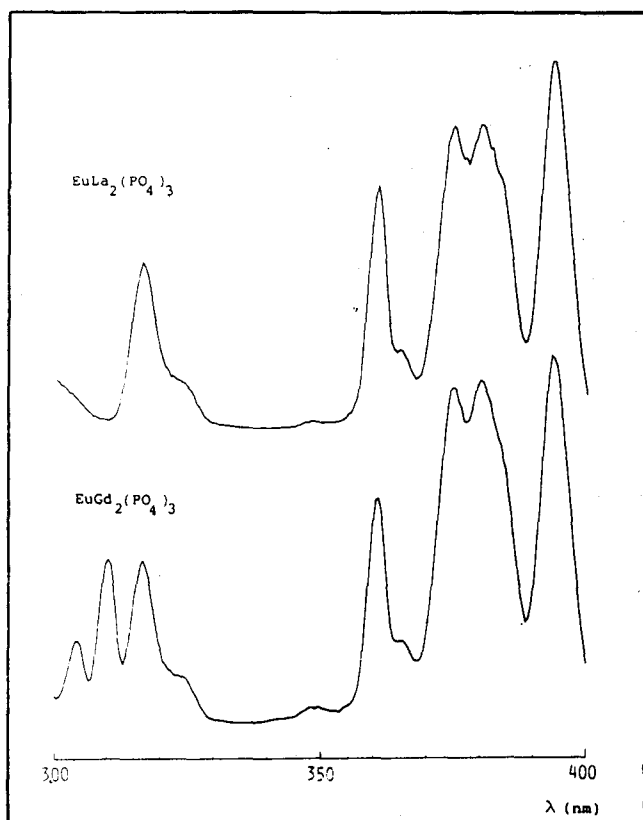


Figura 1 – Espectros de excitação do $\text{EuLa}_2(\text{PO}_4)_3$ e do $\text{EuGd}_2(\text{PO}_4)_3$ a 25°C , $\lambda_{\text{em}} = 592 \text{ nm}$.

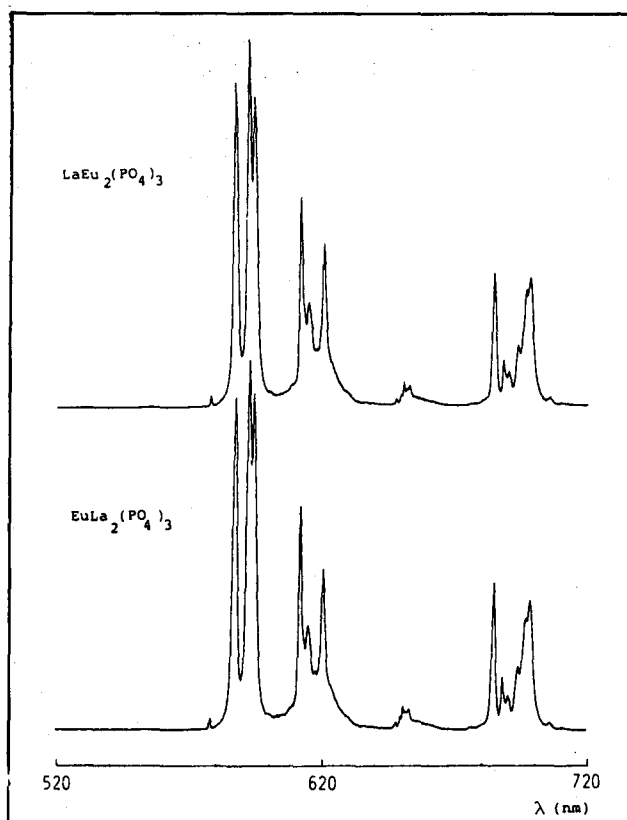


Figura 2 – Espectros de emissão do $\text{EuLa}_2(\text{PO}_4)_3$ e do $\text{LaEu}_2(\text{PO}_4)_3$ a 25°C , $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$.

Tabela II – Comprimentos de onda de emissão (λ , nm) do Eu^{3+} observados no $\text{EuLn}_2(\text{PO}_4)_3$, $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ a 25°C .

níveis exc.	LaEu_2	EuLa_2	Eu	EuGd_2	EuY_2	EuLu_2
$^5\text{D}_0$ $^7\text{F}_j$						
$^7\text{F}_0$	578.2	578.2	578.0			
$^7\text{F}_1$	587.4	587.0	588.0	587.6	587.6	587.6
	592.4	592.0	593.5	593.0	592.4	593.2
	594.2	594.2	594.5	594.4	595.8	595.6
$^7\text{F}_2$	611.8	611.6	612.5	612.2	613.0	613.4
	615.0	614.8	615.5	614.2	616.2	617.0
	617.6	617.6	621.0	615.2	619.0	619.2
	620.4	620.4	625.0	620.8		
$^7\text{F}_3$	648.2	647.8	649.0	648.6	649.8	650.2
	649.6	649.6	651.5	650.0	651.8	652.6
	650.8	650.6	652.5	651.2	653.0	653.6
	653.0	651.6	653.5	652.0	655.4	655.6
		652.8		653.2	660.8	660.8
$^7\text{F}_4$	684.8	684.6	685.0	685.0	685.0	685.0
	688.2	688.2	688.5	688.0	688.0	688.2
	690.2	690.2	691.0	690.8	694.2	694.6
	694.0	693.6	694.5	694.2	696.0	696.6
	696.8	696.8	697.0	696.8	703.4	703.8
	697.2	698.2	699.5	699.2		
	698.4	705.6	707.5	707.2		
	705.8					

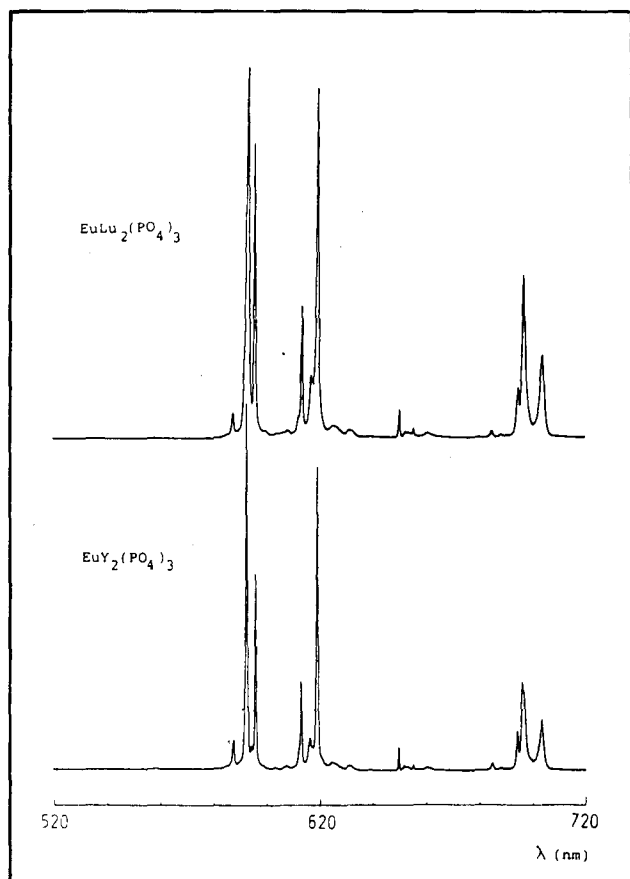


Figura 3 - Espectros de emissão do $\text{EuLu}_2(\text{PO}_4)_3$ e do $\text{EuY}_2(\text{PO}_4)_3$ a 25°C , $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$.

A simetria ao redor do Eu^{3+} , foi portanto determinada pelo íon de maior concentração (La, Gd, Y, Lu), sendo o Eu^{3+} uma "probe" dos compostos apesar de estar em relação 1:2 com o outro íon de terra rara.

Estes espectros estão sendo estudados em equipamentos de maior resolução à baixas temperaturas (He^1 e N_2^1) para fins de cálculo de parâmetros de campo cristalino.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FINEP e às Dras. E.B. Stucchi, A.M.G. Massabni e M.R. Davolos do I.Q. de Araraquara e a I.L.V. Rosa pelas discussões e sugestões apresentadas.

REFERÊNCIAS

1. Serra, O.A.; Giesbrecht, E.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1968), **30**, 793.
2. Blasse, G.; Bril, A.; *J. Chem. Phys.* (1969), **50**, 2974.
3. Meiren, S.; Lauicht, I.; *J. Luminescence* (1984), **43**, 329.
4. Melnikov, P.P.; Efremov, V.A.; Quiroga, H.; Komissarova, L. N.; *J. Less. Com. Metals* (1983), **91**, L21.
5. Melnikov, P.P.; Heredero, J.D.C.; Komissarova, L.N.; *J. Less. Com. Metals* (1984), **99**, L25.
6. Arbus, A.; Duranceau, C.; Zambon, D.; Cousseins, J. C.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1991), **28**, 499.
7. Serra, O.A.; Zapparoli, G.; Campos, R.M.; Rosa, I.L.V.; *J. of Rare Earths* (Special Issue), Proceedings of the 2nd International Conference of Rare Earths Development and Application, (1991), 721.
8. Serra, O.A.; Tese de Livre Docência, I.Q. - U.S.P. (1976).
9. Salthouse, J.A.; Ware, M.J.; "Point Group character tables and related data", Cambridge University Press, Univ. of Manchester (1972).
10. Parent, C.; Bochu, P.; Daoudi, A.; Le Flem, G.; *J. Solid State Chem.* (1982), **43**, 190.

Publicação financiada pela FAPESP