

Id32-001

Fotoluminescência em Zirconatos de Terras Raras

Souza, A.E.(1); Faria, V.L.(2); Macedo, W.C.(3); Teixeira, S.R.(1); Longo, E.(4);
(1) UNESP/FCT; (2) USP; (3) Unesp; (4) UFSCar;

Zirconatos são materiais cerâmicos com estrutura do tipo perovskita, que exibem propriedades optico-eletrônicas as quais permitem ampla aplicação tecnológica, como por exemplo, em componentes eletrocerâmicos, sensores de gases, materiais refratários, revestimentos supercondutores e dispositivos emissores de luz. Apesar de conhecer suas aplicações, o comportamento estrutural e microestrutural associado às suas propriedades intrínsecas, ainda são temas de relevantes pesquisas científicas envolvendo estes materiais. Além disso, muitos esforços vêm sendo realizados para encontrar uma relação existente entre os métodos de sínteses e o comportamento físico-químico destes materiais. Neste trabalho, zirconatos de Ba, Ca e Sr foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e caracterizados quanto à sua estrutura química, microestrutura, morfologia e propriedade fotoluminescente em temperatura ambiente. Resultados de Difração de Raios X mostraram que o BaZrO₃ foi o material com maior cristalinidade e mais baixa emissão fotoluminescente em temperatura ambiente, porém com os menores tamanhos de partículas, de acordo com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Em contraposição, o CaZrO₃ apresentou a menor cristalinidade, todavia, com evidências de ordem estrutural em curtas distâncias, mostradas pelas espectroscopias Micro-Ramam e Infravermelho. Além disso, este material mostrou tamanhos de partículas maiores que aquelas apresentadas pelo BaZrO₃, mas, menores que as do SrZrO₃. Este comportamento resultou na maior emissão fotoluminescente, centrada na região azul do espectro. O SrZrO₃ apresentou intensidade de emissão fotoluminescente intermediária ao BaZrO₃ e CaZrO₃. Estes resultados mostram, portanto, uma forte influência do grau de ordem-desordem estrutural à curta e longas distâncias, além do tamanho e da morfologia das partículas no comportamento fotoluminescente desses materiais. De uma forma geral, a fotoluminescência apresentada por estes materiais é provocada pelas vacâncias de oxigênio que promovem uma recombinação com elétrons aprisionados em estados próximos e/ou dentro do band gap do material, estimado entre os orbitais 4d do Zr e 2p do O, caracterizando as bandas de condução e de valência, respectivamente. A maior ou menor quantidade de vacâncias de oxigênio, que induz a fotoluminescência, está diretamente associada à energia da calda de absorção no interior do band gap destes materiais, que, por sua vez, reflete os defeitos rasos e profundos locais na estrutura de banda do material. Os resultados obtidos neste trabalho levam a verificar que o grau de ordem-desordem estrutural de cada material é influenciado diretamente pelo método de síntese utilizado. Da mesma forma, este comportamento estrutural exerce influência direta na morfologia e tamanho das partículas formadas e, conseqüentemente, nas propriedades fotoluminescentes apresentadas por cada um deles.