



Síntese, caracterização e fotoluminescência de tungstatos de bário dopado com bismuto $Ba_{1-x}Bi_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$)

Bianka Victória Nunes Fonseca^{1*}(IC), Wesley Victor de Sombra Quércia² (IC), José Fábio de Lima do Nascimento² (PQ), Ana Paula Jatthy da Silva² (IC), Laís Lenne Printes dos Santos²(IC), Walter Ricardo Brito¹(PQ), Francisco Xavier Nobre²(PQ)

¹Universidade Federal do Amazonas, Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar, Laboratório de Bioeletrônica e Eletroanalítica (LABEL), Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Campus Manaus Centro, Departamento de Química, Meio Ambiente e Alimentos (DQA), Av. Sete de Setembro, 1975, Centro, 69020-120, Manaus-AM, Brasil.

* bianka.fonseca@ufam.edu.br

Palavras-Chave: Coprecipitação, sonoquímica, soluções sólidas.

Introdução

A fotoluminescência é um fenômeno provocado pela mudança do nível de energia dos elétrons de um determinado átomo, íon ou molécula, resultando na emissão de luz à medida que os elétrons retornam ao seu nível de energia fundamental¹. Com efeito, diversos materiais com essa propriedade são sintetizados para aplicações em dispositivos emissores de luz (LEDs), fotocatalise de poluentes orgânicos, sensores, entre outros. Os tungstatos são materiais semicondutores compostos por cátions divalentes que apresentam uma estrutura cristalina do tipo scheelita, de fórmula geral AWO_4 ². Dentre eles, destaca-se o $BaWO_4$ por sua alta estabilidade, fotoluminescência e estrutura favorável para inserção de íons. A literatura relata a ampla possibilidade de dopagem de tungstatos, especialmente com íons terras-raras². Porém, até o presente momento, a influência de dopagens do tungstato de bário ($BaWO_4$) com íons bismuto (Bi^{3+}) encontra-se ausente na literatura, sendo este, promissor para as aplicações mencionadas. A dopagem com íons bismuto é considerada vantajosa para aplicações ópticas, uma vez que a literatura descreve a ampla banda de absorção desse íon, o qual apresenta variação de luminescência, fator que pode contribuir para a ampliação da fotoluminescência em outras regiões do espectro³. Nesse sentido, o presente estudo investigou a influência da dopagem de bismuto nas propriedades fotoluminescentes e estruturais do tungstato de bário ($Ba_{1-x}Bi_xWO_4$, $0 \leq x < 0,05$).

Material e Métodos

Os tungstatos puro e dopado foram obtidos pelo método de coprecipitação assistida por ultrassom em temperatura ambiente (Figura 1). Foram preparadas duas soluções de 50 mL cada, sendo: (a) Solução A: composta por 1 mmol de $Ba(NO_3)_2$ solubilizado em água destilada por agitação magnética vigorosa por 10 min; (b) Solução B: obtida do mesmo modo da solução A, sendo o soluto substituído por 1 mmol de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. A solução B foi agitada magneticamente, paralelamente, a solução A foi vagarosamente adicionada gota-a-gota na solução B, até a completa transferência de seu volume. Nessa etapa, foi obtida uma suspensão de cor branca, a qual é característica do $BaWO_4$ puro. Essa suspensão foi transferida para uma lavadora ultrassônica (Schuster, modelo L100) e sonicada por

10 min a temperatura ambiente. Após o tratamento ultrassônico, a suspensão foi coletada para centrifugação e lavada diversas vezes com água destilada. Ao final, o material obtido foi seco em estufa, durante 24 h a 85 °C. Para a síntese dos tungstatos dopados foi adotado o mesmo procedimento para síntese do $BaWO_4$ puro, descrito anteriormente. Porém, será feita apenas uma alteração da composição da solução A, à qual será formada por $Ba(NO_3)_2$ e $Bi(NO_3)_3$, solubilizados de forma conjunta, de modo a substituir os íons bário (Ba^{2+}) nas quantidades de 0,005, 0,01, 0,03 e 0,05 mol de íons bismuto (Bi^{3+}). O precipitado obtido foi coletado, centrifugado e lavado diversas vezes com água destilada, sendo seco em estufa por 80 °C durante 24 h. Ao final, os materiais sintetizados foram investigados por difração de raios X $CuK\alpha$, $\lambda = 1,5406$ nm (Bruker, modelo D2Phaser) e emissão fotoluminescente (Monocromador Thermal Jarrel Ash, modelo Monospec 27).

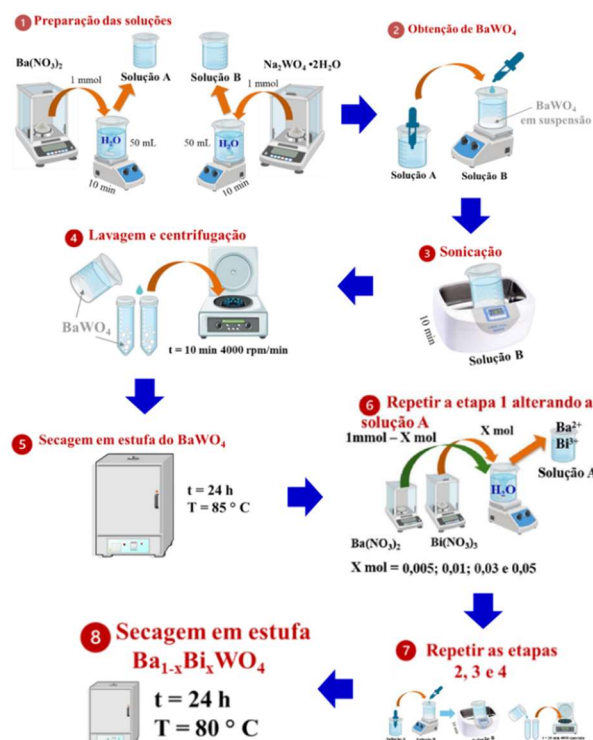


Figura 1. Representação esquemática da síntese de $BaWO_4$ puro e dopado em íons Bi^{3+}

Resultados e Discussão

Na Figura 2 é mostrado o perfil de difração dos tungstatos dopados e puro. É possível observar que o padrão obtido possui picos bem definidos, sugerindo uma alta pureza e cristalinidade das amostras sintetizadas.

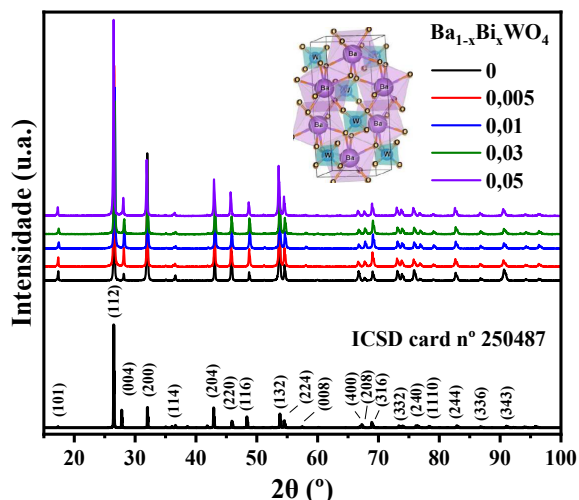


Figura 2. Padrão de difração dos tungstatos obtidos por coprecipitação variando a concentração de bismuto

Para todas as amostras, os picos identificados estão semelhantes ao relatado no cartão ICSD n° 250487, retirado da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database*, do tungstato de bário, cujos picos característicos são de maior intensidade nos planos (112) e (200), em torno de $2\theta = 27^\circ$ e 32° . Observa-se que, apesar da adição de Bi^{3+} , todas as amostras apresentaram planos com orientação preferencial semelhante ao BaWO_4 puro, com estrutura cristalina tetragonal tipo *scheelite*, de simetria $C64h$ e grupo espacial $I41/a^2$. Na Fig. 3 é observado o espectro de emissão fotoluminescente (FL) dos tungstatos dopados e puro.

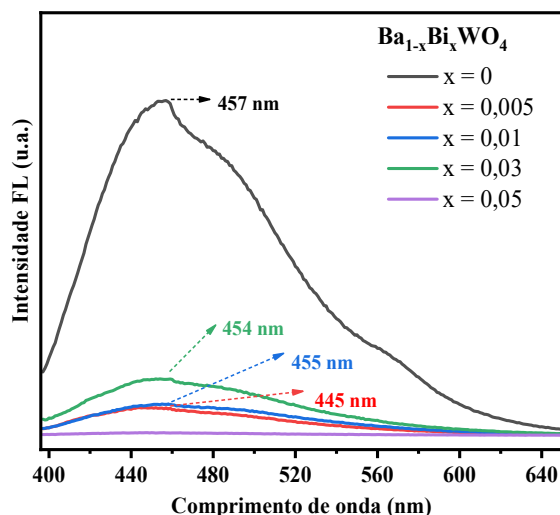


Figura 3. Espectro de emissão fotoluminescente dos tungstatos excitados em um comprimento de onda de 380 nm

As propriedades luminescentes dos BaWO_4 estão associadas à sua estrutura, principalmente devido a transições e transferências de carga no complexo WO_4^{2-} , das órbitas $2p$ do oxigênio para as órbitas $5d$ do tungstênio⁵. As missões próximas da faixa laranja do espectro são atribuídas a deslocamentos e distorções nas ligações $[\text{BaO}_8]$ - $[\text{WO}_4]$ e/ou $[\text{BaO}_8]$ - $[\text{BaO}_8]$ ⁶. A amostra não dopada apresenta o máximo de absorção na região azul, com o aumento da dopagem, é evidenciado uma mudança para a região roxa, bem como uma

diminuição da intensidade luminescente. Essa diminuição pode estar associada a formação de vacâncias do íon Ba^{2+} nas estruturas $[\text{BaO}_8]$ e o surgimento de vacâncias de oxigênio, as quais podem ser ionizadas e tendem a compensar as suas cargas para alcançar a estabilidade⁷. Os sinais no espectro FL que indicam menor intensidade luminescente podem estar associados um menor desempenho óptico, mas um bom desempenho fotocatalítico⁸.

Conclusões

Microcristais de tungstatos de bário foram sintetizados com sucesso pelo método de coprecipitação assistida por ultrassom, bem como suas soluções sólidas $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{WO}_4$ com várias concentrações de bismuto, onde $x = 0, 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$ mol. A caracterização estrutural, estas sendo DRX, mostrou que apesar da inserção do bismuto na matriz hospedeira, todos os tungstatos cristalizaram com uma estrutura do tipo *scheelite* com um crescimento preferencial em torno do plano (112), possuindo uma célula unitária tetragonal. As características fotoluminescentes das amostras apresentaram variação ao longo da dopagem, onde os espectros FL demonstram alterações de luminescência da região do azul para a região roxa, nesse caso, essa observação não é favorável para o potencial uso desse material em dispositivos optoeletrônicos, visto que a luminescência decaiu. Contudo, sugere-se o seu uso em aplicações catalíticas e na construção de sistemas de circuitos elétricos.

Agradecimentos

A UFAM, IFAM-CMC e os laboratórios FISMAT e LIMAV na UFPI e ao laboratório LIEC, pelo suporte analítico. A FAPEAM e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] MEHARE, M. D. *et al.* Recent development in color tunable phosphors: A review. *Progress in Materials Science*, v. 133, p. 101-167, 2023.
- [2] STEPHEN, S. K.; VARGHESE, T. Effect of Yb^{3+} substitution on the structural and optical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{WO}_4$ nanoparticles-NIR luminescence emissions for optical communication and bioanalyses. *Materials Characterization*, v. 174, p. 110985, 2021.
- [3] DANG, P. *et al.* Recent Advances in Bismuth Ion-Doped Phosphor Materials: Structure Design, Tunable Photoluminescence Properties, and Application in White LEDs. *Advanced Optical Materials*, v. 8, n. 16, p. 1901993, 2020.
- [4] OLIVEIRA, M. C. *et al.* Synthesis and morphological transformation of BaWO_4 crystals: Experimental and theoretical insights. *Ceramics International*, v. 42, n. 9, p. 10913-10921, 2016.
- [5] CHO, S. Synthesis and Photoluminescence Properties of $\text{BaWO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu or Sm) Phosphors. *Journal of the Korean Physical Society*, [s. l.], v. 72, n. 8, p. 959-965, 2018.
- [6] PEREIRA, S. W.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, E. Tailoring the photoluminescence of BaMoO_4 and BaWO_4 hierarchical architectures via precipitation induced by a fast precursor injection. *Materials Letters*, v. 293, p. 129-681, 2021.
- [7] SOUSA, R. B. *et al.* Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 224-235, 2015.
- [8] KOWALKIŃSKA, M. *et al.* Scheelite-Type Wide-Bandgap ABO₄ Compounds (A = Ca, Sr, and Ba; B = Mo and W) as Potential Photocatalysts for Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 46, p. 25497-25513, 2021.