

Produção e caracterização das propriedades luminescentes do composto Aluminato de Estrôncio

M. A. Gomes; C. M. Abreu; Z. S. Macedo; M. E. G. Valério

*Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe,
49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil
mary_fimed@yahoo.com.br*

(Recebido em 15 de outubro de 2007; aceito em 19 de dezembro de 2007)

O principal objetivo do presente trabalho foi a produção de materiais sensíveis à radiação ionizante e com propriedades fosforescentes para serem testados em revestimentos cerâmicos. Os materiais investigados foram aluminatos de estrôncio co-dopados com os íons Eu^{2+} e Dy^{3+} . Acredita-se que a fosforescência dos aluminatos deva-se a transições eletrônicas do íon Eu^{2+} , que por sua vez são influenciadas pela matriz cristalina do composto. A presença dos co-dopantes tem a função de promover transferências energéticas que aumentam o tempo de vida no estado excitado. A produção do aluminato de estrôncio foi realizada pela rota de sol-gel protéico, na qual se utiliza água de coco para dissolver os cloretos precursores. Através de medidas de difratometria de raios-X constatamos a formação de uma mistura das fases dos aluminatos SrAl_4O_7 e SrAl_2O_4 em todas as amostras produzidas, com diferentes temperaturas de calcinação. Na etapa de caracterização realizamos medidas de absorção óptica e fotoluminescência na amostra dopada com Eu^{2+} e Dy^{3+} , a fim de identificarmos os comprimentos de onda de absorção e emissão luminescente do material. Obtivemos bandas de absorção referentes aos dois dopantes, e o espectro de emissão apresentou emissões típicas tanto do Eu^{2+} quanto do Dy^{3+} , sendo as principais em 591 nm, 613 nm e 681 nm atribuídas ao európio.

Palavras-chave: Aluminato de estrôncio, rota sol-gel, propriedades ópticas, detectores de radiação.

The main goal of the present work was to produce radiation-sensitive materials with phosphorescent properties to be tested in ceramic tiles. The investigated materials were strontium aluminate compounds co-doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} ions. There are some evidence that the long lasting luminescence of the aluminates is due to the electronic transitions of the ion Eu^{2+} , which are dependent on the host matrix. The presence of co-dopands has the function of promoting additional energy transfers that enhance the lifetime in the excited state. Strontium aluminate was produced in this work via proteic sol-gel route, in which the chloride salt precursors are dissolved in coconut water to form a sol. All the crystallization processes were monitored through X-ray diffraction (XRD) measurements. A mixture of the phases SrAl_4O_7 and SrAl_2O_4 was observed in samples produced under different calcinations temperatures. Optical absorption and photoluminescence (PL) measurements were performed in order to identify the wavelength corresponding to the maximum absorption and the emission spectrum of the samples doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} . Two absorption bands corresponding to both dopands were observed. Also, the PL measurements presented emission bands centered at about 591 nm, 613 nm and 681 nm, which were related to decay processes of both Dy^{3+} and Eu^{2+} .

Keywords: strontium aluminate, sol-gel route, opticals properties, radiation detectors.

1. INTRODUÇÃO

A Nanociência estuda os fenômenos, a produção, manipulação e controle da estrutura e das propriedades de materiais em escala nanométrica. Materiais nanométricos ou nanoestruturados são materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na ordem de nanometro – 10^{-9} m.

O grande diferencial dos materiais nanométricos é que nessas dimensões suas propriedades físicas e químicas podem ser diferenciadas e potencializadas em relação às propriedades que os mesmos possuem em dimensões maiores, abrindo inúmeras possibilidades de aplicações em diversos campos e áreas do conhecimento.

Uma dessas possíveis aplicações é a produção de materiais nanoestruturados que sejam detectores de radiação e que possuam propriedades fosforescentes. Detectores de radiação podem ser definidos como materiais inorgânicos luminescentes que convertem radiação ionizante em luz visível.

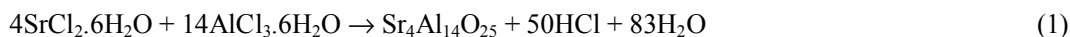
Os aluminatos de estrôncio são uma classe de materiais diferenciados entre si pela sua estequiometria. Estes materiais despertam interesse na ciência de materiais por causa de seu uso

como pigmentos fotoluminescentes e termoluminescentes de longa duração. Dopados com terras-raras como o Eu^{2+} , eles exibem excelentes propriedades como alta eficiência quântica e longa fosforescência.

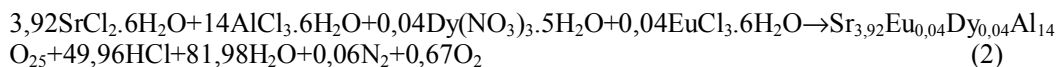
A rota sol-gel protéico foi desenvolvida e patenteada no Departamento de Física da UFS [1], e tem sido utilizada na preparação de diversos materiais óxidos [2-4], e apresenta vantagens significativas na produção de partículas nanométricas, devido ao seu baixo custo, simplicidade de processamento e abundância do fluido precursor molecular. Em relação à produção de aluminatos de estrôncio, existem referências sobre a produção desta classe de compostos através de síntese do estado sólido [5], spray-dried [6], sol-gel tradicional [7] e síntese por combustão [8]. No entanto, até o momento não existem relatos sobre a produção de aluminato de estrôncio através da rota de sol-gel protéico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A rota sol-gel protéico utiliza água de coco filtrada para dissolver os precursores cloretos, nitratos ou sulfetos, em substituição aos alcóxidos metálicos utilizados na rota sol-gel convencional. Nesse processo, a água de coco atua como o agente polimerizante devido à presença de longas cadeias poliméricas de proteína e gordura capazes de ancorar os íons precursores. No momento da calcinação essas cadeias são eliminadas, proporcionando a interação entre os íons e levando à formação da fase cristalina. Para a produção do aluminato de estrôncio em seu estado puro, os reagentes $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água de coco na proporção estequiométrica apresentada na equação (1). Inicialmente, buscou-se a produção do composto $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ e, portanto as proporções de reagentes foram calculadas segundo esta estequiometria.



Também foram preparadas amostras do aluminato de estrôncio dopado com 1% de Eu^{3+} e 1% de Dy^{3+} , cuja reação é representada na equação (2), considerando que tanto o íon Eu quanto o Dy ocupam o sítio do íon Sr na proporção um para um.



Em todas as amostras foi adicionada água de coco em quantidade suficiente para dissolver completamente os precursores e formar o sol, que por sua vez era colocado na estufa a 100°C até formar um xerogel. Este xerogel era pré-calcinado a 400°C por 5 horas para eliminar parte do material orgânico, e em seguida calcinado a 1100°C por 24 horas para cristalização e formação das fases cristalinas foi inspecionada por medidas de difração de raios-X (DRX). As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, em modo de varredura contínua, no intervalo de 5° a 80° e com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Na etapa de caracterização óptica foram realizadas medidas de absorção óptica e fotoluminescência nas amostras dopadas. As medidas de absorção óptica (AO) foram feitas por medida direta da reflexão difusa do pó, utilizando uma lâmpada incandescente e uma lâmpada de vapor de mercúrio para irradiação das amostras. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro ISS, modelo PC1, à temperatura ambiente, em modo de excitação e emissão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama de fases do sistema Al_2O_3 -SrO exibe cinco diferentes fases cristalinas possíveis [9]. Para todas elas, existem relatos de que a presença de íons dopantes de terras raras proporciona luminescência de longa duração [10-11], com diferentes tempos de vida. Neste trabalho, buscou-se inicialmente a definição da rota de produção da fase $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. Para isso,

foram empregadas temperaturas de calcinação próximas àquelas relacionadas para a produção deste composto por rota de síntese convencional (mistura de óxidos) [12].

As Figuras 1 e 2 apresentam os padrões de DRX dos pós sintetizados, comparados às fichas cristalográficas JCPDS e à referência [12], que relata a produção do composto $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ por síntese convencional. Tanto na amostra pura como na dopada com európio e disprosio a análise por difratometria de raios X nos mostra que a fase $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ foi obtida, porém também foram determinadas a presença de duas outras fases cristalinas do aluminato de estrôncio, identificadas como SrAl_2O_4 e SrAl_4O_7 . No caso das amostras dopadas, o padrão de difração das amostras dopadas apresentou a mesma mistura de fases, porém com uma menor proporção da fase SrAl_4O_7 , o que pode ser constatado pela menor intensidade dos picos que correspondem a esta fase. Além disso, os picos correspondentes à fase SrAl_2O_4 apresentaram variações em suas intensidades relativas, o que pode ser devido a uma orientação preferencial das partículas durante as medidas.

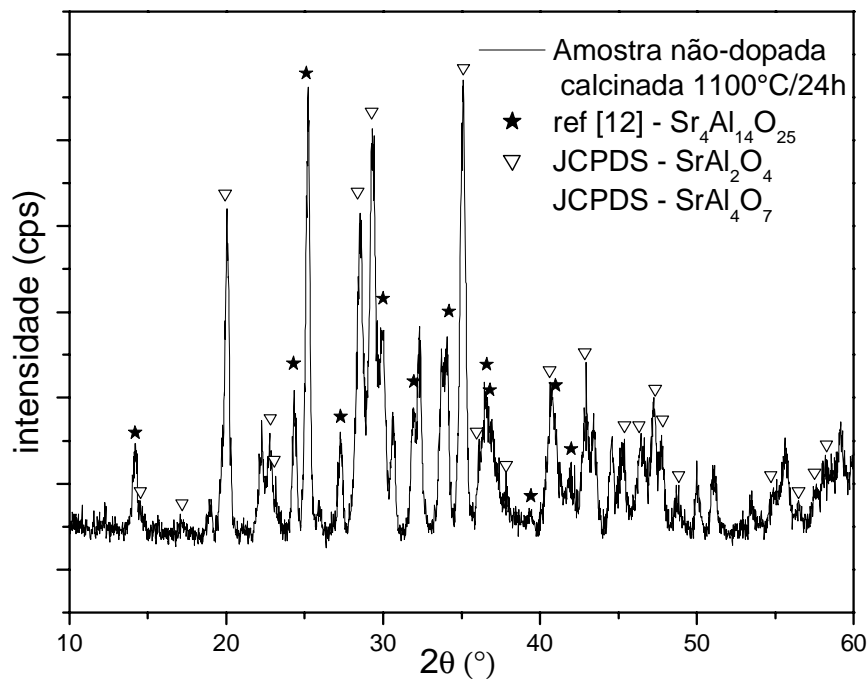


Figura 1: Padrão de difração da amostra não-dopada (linha contínua), comparado às fichas cristalográficas JCPDS das fases SrAl_2O_4 e SrAl_4O_7 e ao padrão de difração do composto $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ obtido na ref. [12].

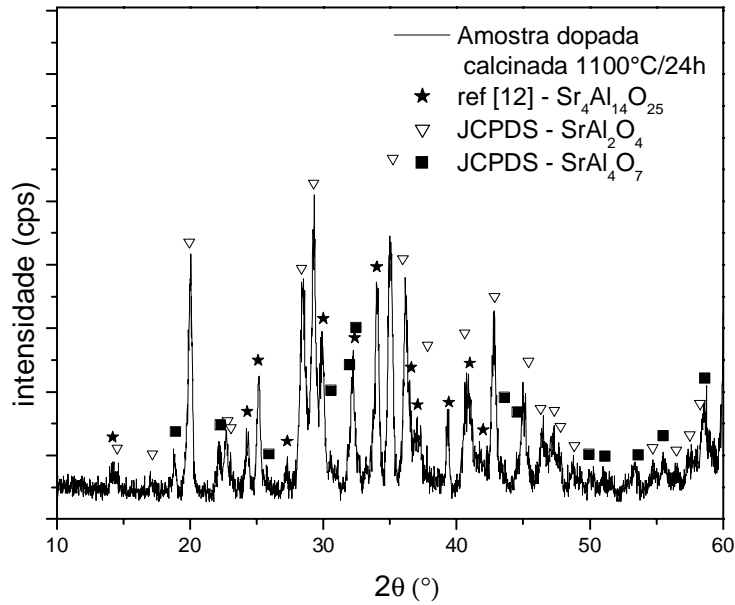


Figura 2: Padrão de difração da amostra dopada (linha contínua), comparado às fichas cristalográficas JCPDS das fases SrAl₂O₄ e SrAl₄O₇ e ao padrão de difração do composto Sr₄Al₁₄O₂₅ obtido na ref. [12].

Na Figura 3 temos os resultados da absorção óptica da amostra co-dopada com Eu, Dy. Esta medida nos mostra bandas de absorção que podem ser atribuídas às transições energéticas da composição dos dois dopantes, sendo que a região de maior absorção da amostra ocorre em comprimentos de onda menores que 350 nm.

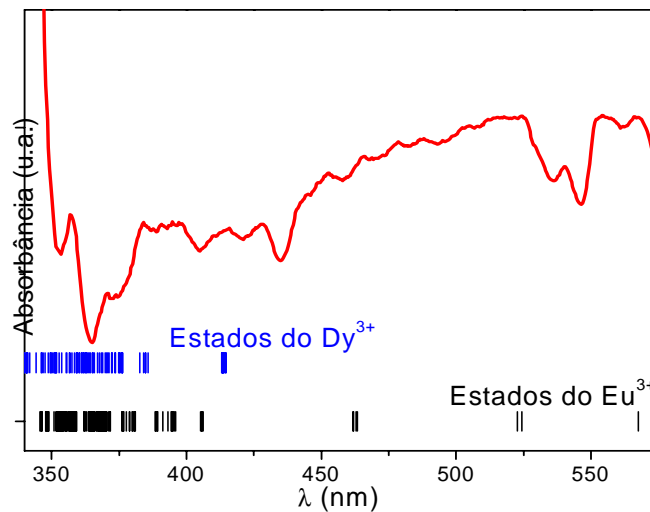


Figura 3: Espectro de absorção óptica da amostra dopada com Eu e Dy. As barras azuis e pretas representam as transições energéticas do disprósio e do európio, respectivamente.

Baseando-nos nas bandas de absorção do material dopado, pudemos realizar medidas de fotoluminescência, nas quais excitamos a amostra nos comprimentos de onda com maior absorção e determinamos seu espectro de emissão.

A Figura 4 mostra o espectro de emissão da amostra dopada quando excitada em 298 nm. Nesse comprimento de onda de excitação o material apresenta emissões típicas dos dois dopantes com máxima intensidade, sendo as principais em 591 nm, 613 nm e 681 nm pertencentes a transições do európio. Apesar das emissões correspondentes a transições eletrônicas do disprósio serem menos intensas, sua presença na rede cristalina é importante porque ele age como um nível de armadilhamento e captura os buracos livres no sistema. O processo de recombinação do par elétron-buraco resulta em longo tempo de luminescência do material [12]. Medidas de tempo de vida luminescente deste material estão sendo realizadas em nosso laboratório.

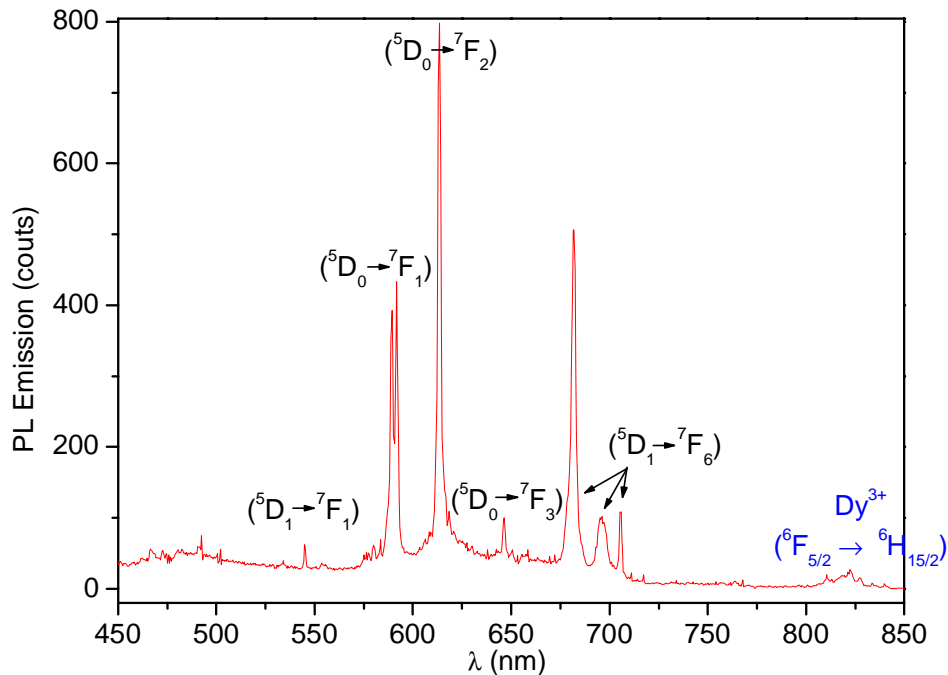


Figura 4: Espectro de emissão da amostra dopada quando excitado em 298 nm. As transições eletrônicas em preto correspondem a emissões típicas do európio e a em azul, do disprósio

Na Figura 5 temos fotografias que foram tiradas durante as medidas de fotoluminescência da amostra dopada. Quando não recebe excitação, o pó se apresenta de cor branca. A cor rosa na figura (b) e (c) quando a amostra é excitada com luz UV, reflete a composição de todas as emissões apresentadas na Figura 4.

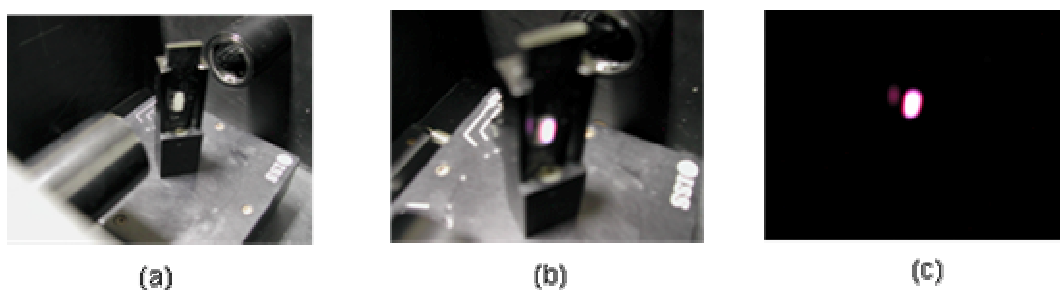


Figura 5: Fotografias durante as medias de fotoluminescência. A figura (a) é o pó sem receber excitação e as figuras (b) e (c) mostram o pó sendo excitado em seu comprimento de maior eficiência luminescente, emitindo na cor rosa.

4. CONCLUSÃO

A rota de síntese empregada neste trabalho para a produção do aluminato de estrôncio resultou em uma mistura das fases SrAl_2O_4 e SrAl_4O_7 , as quais apresentaram luminescência intensa quando dopadas com Eu e Dy e irradiadas com luz UV.

Essa luminescência apresenta maior eficiência quando a amostra é excitada em 298 nm, onde a luz emitida reflete a composição de todas as emissões presentes.

O espectro de emissão do aluminato apresentou emissões típicas tanto do Eu quanto do Dy, sendo as mais intensas em 591 nm, 613 nm e 681 nm, pertencentes a transições do európio.

1. MACÊDO, M.A., Sasaki, J.M., Processo de fabricação de pós nanoparticulados, **Patente**: Privilégio de Inovação n.PI 0203876-5, 24 de Setembro de 2002 (Depósito).
2. ALCÂNTARA, M.C.; MACEDO, Z.S. Síntese e análise de cerâmicas nanoestruturadas de Y_2O_3 dopadas com európio e térbio. *Scientia Plena*. 2 (7): 82-87 (2006).
3. P.C.A. Brito, R.F. Gomes, J.G.S. Duque, M.A. Macedo. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by the proteic sol-gel process. *Physica B* 384: 91-93 (2006).
4. S.S. Fortes, J.G.S. Duque, M.A. Macedo. Nanocrystals of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtained by the proteic sol-gel process. *Physica B* 384: 88-90 (2006).
5. MINGYING, P.; NING, D.; YANBO, Q.; BAOTAO, W.; CHEN, W.; DANPING, C.; JIANRONG, Q. Investigations on Valence-Change Behaviors of Europium Ions in Eu-Doped Aluminate and Silicate Phosphors. *Journal of Rare Earths*. 24:749-753 (2006).
6. CAPRON, M.; FAYON, F.; MASSIOT, D.; DOUY, A. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Formation, stability, and Al-27 high-resolution NMR characterization. *Chemistry of Materials*. 2:575-579 (2003).
7. JIA, D. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{2+} nanophosphor synthesized with salted sol-gel method. *Electrochemical and Solid State Letters*. 10:H93-H95 (2006).
8. ZHAO, C.; CHEN, D.; YUAN, Y.; WU, M.; Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties. *Materials Science and Engineering*. 133:200-204 (2006).
9. DOUY, A.; CAPRON, M.; Crystallization of spray-dried amorphous precursors in the SrO-Al₂O₃ system: a DSC study. *Journal of the European Ceramic Society* 23: 2075-2081 (2003).
10. KATSUMATA, T.; SASAJIMA, K.; NABAE, T.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T.; Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [2] 413-16 (1998).
11. KATSUATA, T.; KOHNO, Y.; KUBO, H.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T.; Low temperature fluorescence thermometer application of long afterglow phosphorescent $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Eu^{2+} , Dy^{3+} crystals. *Review of Scientific Instrumests*. 76: 084901 (2005).
12. LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; Preparation of long-afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties. *Materials Letters*. 51:14-18 (2001).