

Síntese e sinterização a laser de cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$

Synthesis and laser sintering of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ceramics

N. R. S. Souza & R. S. Silva

Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

nathalilianroberta@hotmail.com

Materiais com fosforescência de longa duração tem atraído atenção devido ao seu grande potencial em aplicações práticas em vários campos, como por exemplo, displays eletrônicos, detectores de raios de alta energia, radiografia digital, memórias ópticas e armazenamento de imagens. Em particular, o aluminato de estrôncio dopado com Eu^{2+} e co-dopado Dy^{3+} ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) apresenta fosforescência com tempo de vida de até 10h. Portanto, no presente trabalho, tivemos como objetivo a síntese pelo método dos precursores poliméricos e a sinterização a laser do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$. Neste método, um laser de CO_2 é utilizado como a principal fonte de calor para a sinterização, resultando em um processamento com elevadas taxas de aquecimento e resfriamento. Para a caracterização empregamos as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria e Difração de raios X.

Palavras-chave: Aluminato de estrôncio; Sinterização a laser; fosforescência

Long lasting phosphorescent materials has attracted attention due to your great potential in practical applications in several ways, as example, electronic displays, high energy detectors, digital radiography, optical memory and images storage. In particular, Eu^{2+} , Dy^{3+} co-doped strontium aluminates ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) presents phosphorescence with life time of 10h. Therefore, in the present work we have as objective the synthesis by the polymeric precursor method and the laser sintering of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$. In the laser sintering method, a CO_2 laser is used as the main heating source, resulting in a processing with high heating and cooling rates. To characterization, Differential Thermal Analysis, thermogravimetry and X-ray diffractions techniques was employed.

Keywords: Strontium aluminates; Laser sintering; phosphorescence

1. INTRODUÇÃO

A família dos aluminatos de estrôncio apresenta compostos com estruturas cristalográficas diferentes dependendo da razão $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. O $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ e o $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ apresentam estrutura ortorrômbica. Já o $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e o $\text{Sr}_9\text{Al}_{16}\text{O}_{18}$ apresentam estrutura cúbica. A estrutura hexagonal é observada nas fases $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}$ e $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ e a estrutura monoclinica é observada nas fases SrAl_4O_7 e $\text{Sr}_{10}\text{Al}_{16}\text{O}_{19}$. As estruturas do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e do $\text{Sr}_9\text{Al}_{16}\text{O}_{18}$ são semelhantes, tendo apenas pequenas diferenças nas posições dos íons da célula unitária [1]. Dentre as várias estequiometrias do sistema $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, podemos destacar as fases SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ por apresentarem propriedades luminescentes quando dopados com elementos terras raras. Sendo a fase SrAl_2O_4 dopada com európio e disprósio a que chama mais atenção por ser capaz de apresentar fosforescência com emissão de até 10h [1,2,3].

O SrAl_2O_4 apresenta duas formas cristalográficas, com temperatura de transição a 650°C . À temperatura ambiente é observada a estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial $\text{P}2_1$, com parâmetros de rede $a = 8,447 \text{ \AA}$, $b = 8,816 \text{ \AA}$, $c = 5,163 \text{ \AA}$, $\beta = 93,42^\circ$, enquanto que acima de 650°C , a estrutura hexagonal é estável, com grupo espacial $\text{P}6_322$ e parâmetros de rede $a = 5,140 \text{ \AA}$, $c = 8,462$ [1,4].

Durante a última década, materiais que apresentam fosforescência de longa duração (Long Lasting Phosphor – LLP) têm atraído muita atenção devido ao seu grande potencial em aplicações práticas em vários campos, como por exemplo, displays eletrônicos, detectores de radiação UV, Raios X e Raios β , radiografia digital, memórias ópticas e armazenamento de imagens [4,5].

Adicionalmente, a síntese de materiais nanoestruturados tem sido proposta na literatura por meio de diversos métodos [6], dentre eles podemos destacar o método dos precursores poliméricos ou Pechini, devido a sua simplicidade, baixo custo e fácil implantação. Este método foi idealizado por Pechini na década de 60 e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogêneaemente na cadeia polimérica [6,7].

Por outro lado, tem sido relatado na literatura um procedimento inovador para a sinterização de materiais cerâmicos baseado no aquecimento por meio de radiação laser, a sinterização a laser. Neste método, um laser de CO₂ é utilizado como principal fonte de calor para sinterização, submetendo os corpos cerâmicos a taxas de aquecimento e resfriamento extremamente elevadas (~2000 °C/min), provocando assim alterações em suas propriedades físicas, tanto elétricas[8,9,10] quanto ópticas [11,12].

Portanto, o presente trabalho teve com objetivos a síntese e a sinterização a laser de cerâmicas de SrAl₂O₄ dopados com Dy e Eu, verificando a influência do processo de sinterização a laser em suas propriedades ópticas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos pós de Sr_{0,97}Eu_{0,02}Dy_{0,01}Al₂O₄ foi realizada utilizando o método dos precursores poliméricos. Este método consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para a formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre o ácido e o poliálcool. Os detalhes da síntese serão descritos na próxima seção.

Para a sinterização utilizamos a técnica de sinterização a laser, na qual um laser de CO₂ em modo contínuo é empregado como a principal fonte de aquecimento. O procedimento experimental adotado neste trabalho foi manter o feixe fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra.

A densidade das cerâmicas sinterizadas foi determinada utilizando o método de imersão de Arquimedes, que se baseia na Lei de Arquimedes, no qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, geralmente água destilada. As medidas de densidade foram realizadas de acordo com as normas da ABNT (Associação brasileira de Normas Técnicas) [6]. Inicialmente, media-se a massa seca, e em seguida, o corpo cerâmico era imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir o volume, o excesso de água era retirado da amostra com um papel absorvente umedecido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos pós cerâmicos foi feita utilizando o método dos precursores poliméricos. Inicialmente os precursores catiônicos (SrCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O) foram pesados na proporção estequiométrica para a obtenção do Sr_{0,97}Eu_{0,02}Dy_{0,01}Al₂O₄ e misturados separadamente ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (~0.1 g/mol), na razão molar de 1:3 AC/alumínio e estrôncio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas (≈ 70 °C) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etileno glicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2. Por fim as soluções foram misturadas e então foram acrescentados os dopantes. Após a completa homogeneização a temperatura foi elevada para 100°C para retirada do excesso de água. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida sob agitação. Em seguida a solução foi pré-calcinação a 500°C/5h, para promover a quebra da cadeia polimérica, seguida pela desagregação em almofariz e posterior calcinação a 1100 °C/4h com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento livre. Na Figura 1 apresentamos um fluxograma que resume o processo de obtenção do Sr_{0,97}Eu_{0,02}Dy_{0,01}Al₂O₄ pelo método Pechini.

Para a determinação da melhor temperatura de calcinação e eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG da solução precursora para

obtenção do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy após secagem a $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Figura 2). Observamos claramente a presença de 3 picos exotérmicos até 600°C e um pequeno a 940°C , todos acompanhados por perda de massa. Basicamente, os três primeiros picos estão relacionados a reações de combustão e decomposição com eliminação de matéria orgânica. O quarto pico exotérmico, em torno de 930°C , esta relacionado à decomposição de fases secundárias presentes na amostra. Dessa forma, para obtenção da fase cristalina desejada estes resultados sugerem uma calcinação acima de 950°C . Neste trabalho adotamos a temperatura de 1100°C .

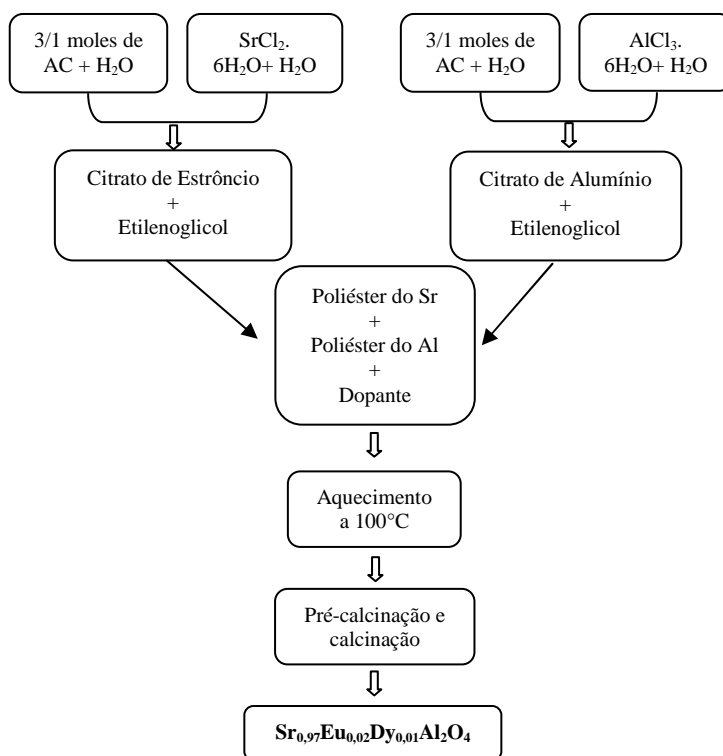


Figura 1: Fluxograma do processo de síntese do $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$ pelo método Pechini.

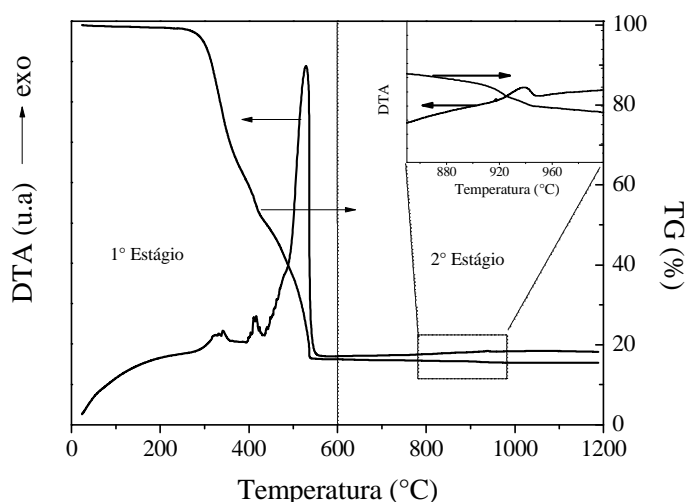


Figura 2: Curvas de análise térmica (DTA/TG) da resina precursora do SrAl_2O_4 após secagem a $100^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Para a sinterização a laser, os pós calcinados a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ e a $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$ foram misturados, separadamente, em almofariz a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0.1 g/mL) e conformado, por prensagem uniaxial a $90\text{ (Kg/cm}^2\text{)}$, em corpos cerâmicos cilíndricos. Após a prensagem, foi feito o processo de sinterização por radiação laser. Na Figura 3

apresentamos o comportamento da densidade dos corpos cerâmicos sinterizados em função da densidade de potência da radiação laser incidente, com patamar fixo em 30s e taxa de aquecimento/resfriamento estimada em 2000 °C/min. Como pode ser visto, a curva apresenta um máximo em 2,5 W/mm² e uma subsequente redução da densidade acima desta potência. Este resultado sugere como melhor condição 2,5 W/mm² por 30s. Outras condições de taxa de aquecimento, densidade a verde, patamar e potência foram testados mas não estão apresentados no presente trabalho e serão discutidos em trabalhos posteriores.

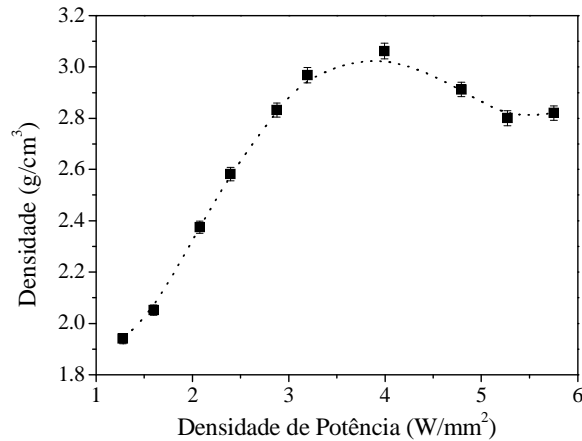


Figura 3: Gráfico da dependência da densidade com a densidade de potência do laser por 30s. A linha é somente um guia para os olhos.

Na Figura 4 apresentamos o padrão de difração de raios X da cerâmica de SrAl₂O₄:Eu,Dy sinterizada a laser com potência de 2.5 W/mm² em duas situações distintas: com o pó calcinado a 500 °C/5h e com o pó calcinado a 1100 °C/4h. Como pode ser visto, em ambos os casos há presença da fase majoritária SrAl₂O₄. De acordo com Henderson e Taylor [3], as intensidades relativas entre os picos principais podem indicar as proporções entre as fases cristalinas hexagonal e monoclinica pela relação:

$$R = \frac{\bar{2}11_{mon}}{220_{mon} + 102_{hex}} \quad (1)$$

onde R é o fator que estabelece a razão entre as estruturas monoclinica (mon) e hexagonal (hex); $\bar{2}11_{mon}$, 220_{mon} e 102_{hex} são as respectivas intensidades relativas entre os picos no difratograma de raios X da amostra analisada. De acordo com os autores [3], se somente a fase monoclinica estiver presente, o valor de R deverá ser $\sim 1,09$, enquanto que à medida que R se distancia de 1,09, para valores menores, teremos um aumento na quantidade da fase hexagonal. Fazendo está análise para o padrão de difração da cerâmica sinterizada a laser encontramos o fator $R \approx 1,19$ para as duas amostras. De acordo com a teoria proposta por Henderson e Taylor nós temos neste caso somente a fase Monoclinica. Este resultado é bastante inovador e define condições para se obter somente a fase monoclinica que é a mais adequada para obter uma fosforescência de longa duração [13]. A confirmação deste resultado será feita por meio do refinamento de Rietveld em trabalhos futuros.

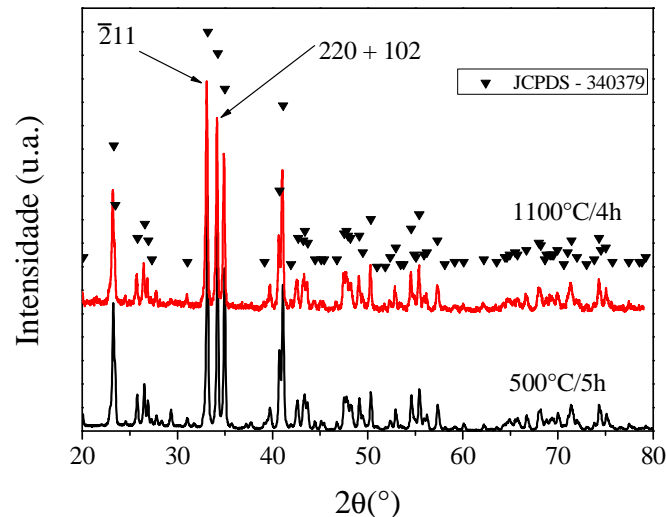


Figura 4: Difração de Raios X das cerâmicas sinterizadas a laser após calcinação a 500°C/5h e 1100°C/4h.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho definimos uma rota de síntese de pós de aluminato de estrôncio dopado com európio e co-dopado com disprósio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$) baseada no método dos precursores poliméricos. Os pós inicialmente não apresentaram fase única mesmo após calcinação a 1200 °C, porém após sinterização no laser a $2,5 \text{ W/mm}^2$ por 30s e no forno a 1350 °C/1h a fase SrAl_2O_4 foi obtida. Durante a sinterização a laser verificamos que a condição de potencia de $2,5 \text{ W/mm}^2$ por 30s foi eficiente para produzir cerâmicas com densidade relativa em torno de 90% e fase cristalina única SrAl_2O_4 . De acordo com o modelo proposto por Henderson e Tylor, obtivemos $R = 1,19$, sugerindo a formação somente da fase monoclinica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

1. P.J.R. MONTES, "Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras", tese de doutoramento, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2009.
2. CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., JOBIC, S., DENIARD, P., WHANGBO, M. -H., GARCIA, A., MERCIER, T. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials*, 17 (15), pp. 3904-3912, 2005.
3. HENDERSON, C. M., TAYLOR, D. The structural behavior of the nepheline family: (1) Sr and Ba Aluminates (MAI_2O_4). *Mineralogical Magazine*, 45, pp. 111-127, 1982.
4. R. ZHONG, J. ZHANG, X. ZHANG, S. LU, X.-J. WANG, Energy transfer and red phosphorescence in strontium aluminates co-doped with Cr^{3+} , Eu^{2+} and Dy^{3+} . *Journal of Luminescence*, 119-120, 327-331(2006).
5. WANG, J., SU, Q., WANG, S. Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in $-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: Mn^{2+} , Zr^{4+} . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, pp. 1171-1176, 2005.
6. SILVA, R.S., "Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) sinterizadas a laser", tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2006).
7. L. W. TAI AND P.A. LESSING, *J. Mater. Res.* 7, 502, (1992).
8. Z.S. MACEDO, M.H. LENTE, ET AL., *J. Phys.-Condens.Matt.* 16, 2811 (2004).
9. L. JI AND Y. JIANG, *Mater.Lett.*, 60, 1502 (2006).

10. SILVA, M.S., “Sinterização a laser e caracterização elétrica de cerâmicas de BaTiO₃:La”, Dissertação de Marcelo, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2010.
11. R.S. SILVA, Z.S. MACEDO, M.E.G. VALÉRIO ET AL., *J. Am. Cer. Soc.*, 87, 1076 (2004).
12. R.S. SILVA, Z.S. MACEDO, M.E.G. VALÉRIO, A.C. HERNANDES, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 218, 153 (2004).
13. KOWATARI, M., KOYAMA, D., SATOH, Y., IINUMA, K., UCHIDA, S. The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 12, pp. 1251–1259, 2002.