

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

**Centro de Ciências Exatas e Tecnologia**

**Núcleo de Pós Graduação em Física**



Natalilian Roberta da Silva Souza

**Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de  
 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$**

São Cristóvão

2014

Natalilian Roberta da Silva Souza

**Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de  
SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-  
Graduação em Física da Universidade Federal de  
Sergipe, para obtenção do título de Mestre em  
Física

Orientador: **Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva**

São Cristóvão

2014

Dedico este trabalho aos meus pais, a  
minha irmã e aos meus tios. Com todo  
meu amor!

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação valiosa e competente, mostrando ser um exímio pesquisador, e também pela confiança.

Aos professores do DFI/UFS que contribuíram para a minha formação em especial ao Prof. Dr. Mário Ernesto e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zélia Macedo.

Aos técnicos do DFI por toda ajuda.

Aos amigos da sala 6<sup>a</sup> e que fiz durante essa longa caminhada na UFS, em especial aos colegas do grupo de pesquisa pelas discussões construtivas e momentos de descontração.

À minha família, principalmente a minha mãe Quitéria, a meu pai Natalício e a minha irmã Nicaellen pela paciência, amor, compreensão e incentivo.

À UFS, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Ao OPTMA pelas medidas de fotoluminescência

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## Sumario

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>v</b>
<b>1. Introdução e Objetivos.....</b>	<b>2</b>
1.1. INTRODUÇÃO.....	3
1.2. OBJETIVOS.....	6
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	6
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
2.1. LUMINESCÊNCIA.....	8
2.2. ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	9
2.3. SINTERIZAÇÃO .....	13
2.4. O LASER DE CO <sub>2</sub> .....	15
2.5. O ESTADO DA ARTE DO SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	17
2.5.1. <i>Mecanismos de emissão fosforescente</i> .....	19
2.5.1.1. O modelo de Matsuzawa .....	19
2.5.1.2. O modelo de Aitasalo .....	20
2.5.1.3. O modelo de Bauger .....	21
2.5.1.4. Dificuldades dos modelos anteriores .....	22
2.5.1.5. O modelo de Clabau .....	22
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>24</b>
3.1. MÉTODO PECHINI .....	25
3.2. ANÁLISE TÉRMICA .....	26
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	27
3.3.1. <i>Método Rietveld</i> .....	28
3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	29
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
3.6. SINTERIZAÇÃO A LASER .....	30
3.7. FOTOLUMINESCÊNCIA.....	31
3.7.1. <i>Medidas de Tempo de Vida</i> .....	32
<b>4. Resultados e Discussões.....</b>	<b>34</b>
4.1. SÍNTESE.....	35

4.2.	SINTERIZAÇÃO A LASER .....	38
4.3.	ANÁLISE ESTRUTURAL DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .....	46
4.4.	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA .....	48

## Lista de Figuras

Figura 1. 1: Algumas aplicações práticas de materiais fosforescentes.....	4
Figura 2. 1: Abundância das Terras Raras na crosta terrestre <sup>[xxiv]</sup> .....	10
Figura 2. 2: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p <sup>[xxx]</sup> .....	12
Figura 2. 3: Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão <sup>[xx]</sup> .....	15
Figura 2. 4: Níveis de energia das moléculas do laser de N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> <sup>[xviii]</sup> .....	17
Figura 2. 5: Figura ilustrativa das estruturas cristalinas, monoclínica (esquerda) e hexagonal (direita), do SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	18
Figura 2. 6: Mecanismo de fosforescência proposto por Matsuzawa para o SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Dy <sup>3+</sup> .....	20
Figura 2. 7: Mecanismo de fosforescência proposto por Aitasalo para o CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Nd <sup>3+</sup> . ....	21
Figura 2. 8: Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , B <sup>3+</sup> .....	23
Figura 3. 1: Representação esquemática das reações químicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos.....	25
Figura 3. 2: Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.....	28
Figura 3. 3: Esquema dos mecanismos de espalhamento.....	30
Figura 3. 4: Esquema do aparato experimental para a sinterização a laser. ....	31
Figura 3. 5: Representação esquemática do aparato das medidas de fotoluminescência. ....	32
Figura 3. 6: Esquema ilustrativo do aparato das medidas de tempo de vida.....	33
Figura 4. 1: Fluxograma do processo de síntese do Sr <sub>(1-y-x)</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sub>y</sub> , Dy <sub>x</sub> pelo método dos precursores poliméricos.....	36
Figura 4. 2: Curvas de DTA e TG da resina precursora do SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> após secagem a 100°C/24h. ....	37
Figura 4. 3: Difrátogramas de raios X do pó de Sr <sub>0,998</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 0,001 Eu; 0,001 Dy em diferentes temperaturas e tempo de patamar no forno.....	38
Figura 4.4: Microestrutura das cerâmicas de SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy sinterizadas a laser a potência de 2,5 W/mm <sup>2</sup> . (a) centro; (b) borda.....	39

Figura 4. 5: Cerâmica sinterizada com elevada densidade de potência, (a) centro e (b) borda	40
Figura 4. 10: Espectros de excitação/emissão das amostras sinterizadas a laser; (a) 0,01% Eu, 0,01% Dy; (b) 0,1% Eu, 0,1% Dy, (c) 0,5% Eu, 0,5% Dy; (d) 1% Eu, 1% Dy; (e) 2% Eu, 2% Dy; (f) 0,5% Eu, 1% Dy; (g) 1% Eu, 0,5% Dy; (h) 2% Eu, 1% Dy. ....	53
Figura 4.11: Espectro de emissão das cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy com excitação em 265 nm. ....	54
Figura 4. 12: Espectro de excitação das cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ sinterizadas a laser com emissão em 512 nm. ....	55
Figura 4. 13: Curvas de decaimento luminescentes das cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ sinterizadas a laser.....	56

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Cores de emissão de fósforos com afterglow superior à 1 hora. ....	5
Tabela 2. 1: Classificação da luminescência de acordo com o estímulo utilizado e suas aplicações.....	8
Tabela 2. 2: Raios atômicos e iônicos de terras raras, os números entre parênteses são o número de coordenação. ....	11
Tabela 2. 3: Configuração eletrônica e termos espectroscópicos de terras raras. ....	12
Tabela 2. 4: Variáveis que afetam a sinterização. ....	14
Tabela 4. 1: Relação dos precursores utilizados na síntese dos pós de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . ....	35
Tabela 4. 2: Parâmetro R para as mostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy. * <i>Cerâmica sinterizada convencionalmente a 1250°C por 1h.</i> ....	47

## Resumo

Materiais com fosforescência de longa duração tem atraído muita atenção devido ao seu grande potencial em aplicações práticas em vários campos, como por exemplo, displays eletrônicos, detectores de radiação, radiografia digital, memórias ópticas e armazenamento de imagens. Em particular, o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ) apresenta fosforescência com tempo de vida de até 10h. Dessa forma, no presente trabalho, tivemos como objetivo o estudo das propriedades fosforescentes de cerâmicas de aluminato de estrôncio dopado com diferentes concentrações de Eu e Dy ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ) sinterizadas a laser. Para isso foi realizada a síntese de pós pelo método dos precursores poliméricos; e definidas as condições de sinterização a laser dos corpos cerâmicos a serem estudados. Os pós de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) e sinterizados utilizando o técnica de sinterização a laser. Neste método um laser de  $\text{CO}_2$  é utilizado como principal fonte de calor para a sinterização, possibilitando um processamento com elevadas taxas de aquecimento e resfriamento. Para a caracterização empregamos as técnicas de Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria, Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Fotoluminescência. Para a síntese, a solução foi pré-calcinados a  $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ , em seguida o pó resultante foi desagregado em almofariz de ágata e sinterizada em forno elétrico e a laser. Para a sinterização os pós foram prensados uniaxialmente e sinterizados via processamento a laser e, para comparação, convencionalmente em forno elétrico a  $1250^\circ\text{C}/1\text{h}$ . As cerâmicas sinterizadas a laser apresentam somente a fase monoclinica e uma fosforescência de longa duração, mostrando assim a eficiência desta técnica de sinterização. Já as cerâmicas sinterizadas convencionalmente apresentam uma misturas das fases monoclinica e hexagonal do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  e baixa intensidade luminescente.

## Abstract

Materials with long-lasting phosphorescence has attracted much attention due to its great potential for practical applications in various fields, such as electronic displays , radiation detectors , digital radiography , optical memories and storing images . In particular, the doped strontium aluminate europium and dysprosium ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy) presents with phosphorescence lifetime of up to 10h. Thus, in the present study, we aimed to study the properties of phosphorescent aluminate ceramics doped with different concentrations of Eu and Dy ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy) laser sintered strontium. For this the powder synthesis by the polymeric precursor method was performed, and set the conditions for laser sintering of ceramic bodies to be studied. Powders  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy were synthesized by the polymeric precursor method (Pechini method) and sintered using the technique of laser sintering. In this method a  $\text{CO}_2$  laser is used as a primary heat source for sintering, enabling processing with high rates of heating and cooling. To characterize employ the techniques of Differential Thermal Analysis, Thermogravimetry , X rays diffraction , Raman spectroscopy , scanning electron microscopy and photoluminescence. For the synthesis, the solution was pre- calcined at  $600^\circ\text{C}/5\text{h}$  then the resulting powder was calcined in an agate mortar and sintered in an electric furnace and a laser. For sintering the powders were uniaxially pressed and sintered via laser processing and, for comparison, conventionally in an electric furnace at  $1250^\circ\text{C}/1\text{h}$ . The laser sintered ceramics show only the monoclinic phase and a long-lasting phosphorescence, thus showing the effectiveness of this sintering technique. Since the conventional sintered ceramics have a monoclinic phases and mixtures of the hexagonal  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  and low luminescent intensity.

# **1.Introdução e Objetivos**

## 1.1. Introdução

Diversos fenômenos naturais são importantes na interação do homem com o meio ambiente, dentre eles os processos de emissão de luz. Existem basicamente dois modos pelos quais as substâncias podem emitir luz sob condições normais. O primeiro deles é por intermédio de aquecimento e é chamado de incandescência, o qual é dependente de altas temperaturas. O segundo modo é denominado luminescência, que é responsável pela emissão de luz sob temperaturas relativamente mais baixas. A luz emitida é característica da amostra sob diversas fontes de excitação<sup>[1]</sup>.

Apesar dos fenômenos luminescentes serem objeto de interesse durante muitos séculos. Somente no século XIX em 1852, George Stokes enunciou a lei que descreve esse fenômeno, segundo a qual o comprimento de onda da luz emitida por materiais luminescentes é sempre maior que o da radiação que o excita. Em março de 1896, Antoine Henri Becquerel decidiu estudar fenômenos relacionados tais como a fluorescência e a fosforescência, e ao acaso, fez uma descoberta notável. Ele descobriu que esses fenômenos além de apresentarem semelhanças com os raios X também exibiam diferenças importantes, como por exemplo, enquanto a fluorescência extinguiu quando era cessada a fonte de excitação, a fosforescência persistia por algum tempo após cessada a fonte de energia<sup>[2]</sup>.

Para que um material luminescente apresente importância tecnológica, ele deve ser facilmente excitado por uma fonte apropriada e deve possuir uma alta eficiência quântica, definida como a razão entre a luz emitida e a energia absorvida em uma frequência útil de luz visível e ser facilmente fabricado<sup>[3]</sup>.

Materiais que geram luminescência são comumente chamados de fósforos. Fósforos comerciais são geralmente compostos inorgânicos preparados como pós (com tamanhos de grão variando de 2-20  $\mu\text{m}$ ) ou filmes finos. Os materiais fósforos contêm uma ou mais impurezas ou íons ativadores, tipicamente presente em concentrações de 0,01 – 100 mol %<sup>[3]</sup>.

Durante a última década, materiais luminescentes que apresentam fosforescência com longo tempo de vida (*Long Lasting Phosphors – LLP*), têm atraído muita atenção devido ao seu grande potencial de aplicação em vários campos, como por exemplo, em displays eletrônicos, detectores de radiação de alta energia, memórias ópticas e armazenamentos de imagens<sup>[4,5]</sup>. Além disso, esses materiais podem ser utilizados para desenvolver pigmentos cerâmicos luminescentes com aplicação em letreiros luminosos, pisos e revestimentos para logomarcas e fachadas personalizadas, além de decorações especiais. Algumas aplicações práticas de materiais fosforescentes estão ilustradas na Figura 1.1<sup>[6]</sup>.



**Figura 1.1:** Algumas aplicações práticas de materiais fosforescentes.

Até alguns anos atrás, o único composto fosforescente usado era o sulfeto de zinco co-dopado com cobre e cobalto ( $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ ). No entanto, devido a várias desvantagens desse composto, suas aplicações eram bastante limitadas<sup>[7]</sup>. No final do século passado, em 1996, foram produzidos aluminatos e silicatos dopados com európio<sup>[8]</sup> apresentando emissão fosforescentes com duração e estabilidade superiores as do  $\text{ZnS}$ <sup>[7]</sup>. Esta descoberta tem aumentado o interesse nos estudos de materiais fosforescentes e vem expandindo a possibilidade de aplicações comerciais destes materiais.

Como consequência, diversos métodos de síntese vêm sendo testado com o intuito de verificar sua influência nas propriedades fosforescentes destes materiais. O principal deles é o método da reação de estado sólido<sup>[9,10,11]</sup>, porém há relatos da obtenção de aluminatos pelos métodos sol-gel, sol-gel protéico<sup>[12,13,14,]</sup>. Na Tabela I.1 apresentamos exemplos de materiais que apresentam fosforescência com longo tempo de duração e sua cor característica<sup>[7]</sup>.

**Tabela I. 1:** Cores de emissão de fósforos com afterglow superior à 1 hora<sup>(8)</sup>.

<p style="text-align: center;"><b>Aluminatos</b></p>	<p>SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> (verde)            CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> (azul)            BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (verde)            MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> (verde)            CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> (púrpura)            CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> (verde)            CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (verde)            BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> (verde)            CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> (verde)            Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> (azul)            SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> (azul)            Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> (azul escuro)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Silicatos</b></p>	<p>M<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            M<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul a verde)            CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            Sr<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            MgSiO<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (vermelho)            CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> (laranja)            CdSiO<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> (rosa)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Aluminosilicatos</b></p>	<p>Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)            Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (verde)            Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> (púrpura)            Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (amarelo)            CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (azul)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Outros óxidos</b></p>	<p>(Zn, Mg)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> (verde)            MO: Eu<sup>3+</sup> (laranja a vermelho)            SrO: Pb<sup>2+</sup> (púrpura)            Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> (vermelho)            Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup> (vermelho)            MgGeO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup> (vermelho)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Oxidosulfetos</b></p>	<p>Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Eu<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> (laranja a vermelho)            Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Sm<sup>3+</sup> (laranja/vermelho)            Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Tm<sup>3+</sup> (amarelo/laranja)</p>
<p style="text-align: center;"><b>Sulfetos</b></p>	<p>ZnS: Cu<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup> (verde)            CaS: Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (vermelho)            CaS: Bi<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (azul)            CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Ho<sup>3+</sup> (amarelo)</p>

Por outro lado, estudos recentes <sup>[15,16,17,18,19]</sup> têm reportado a obtenção de corpos cerâmicos densos, por meio de uma técnica de sinterização a laser. Neste método, um laser de CO<sub>2</sub> é utilizado como principal fonte de aquecimento e, de acordo com os autores, suas principais vantagens são: a rapidez no processamento; a possibilidade de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; e a possibilidade de sinterização de matérias com alto ponto de fusão.

## **1.2. Objetivos**

Neste trabalho teve-se como objetivo principal o estudo das propriedades fosforescentes de cerâmicas de aluminato de estrôncio dopado com diferentes concentrações de Eu e Dy (SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy) sinterizadas a laser. Para isso foi realizada a síntese de pós pelo método dos precursores poliméricos; e definidas as condições de sinterização a laser dos corpos cerâmicos a serem estudados.

## **1.3. Organização da dissertação**

Esta dissertação foi organizada em 6 capítulos.

O capítulo 2 traz uma abordagem sobre os fundamentos teóricos necessários para o entendimento deste trabalho, bem como uma revisão bibliográfica sobre o SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

No capítulo 3 são apresentados conceitos básicos sobre os métodos e técnicas experimentais aplicados e condições experimentais empregadas para a realização produção e caracterização do material.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo está subdividido em 4 seções tratando da síntese dos pós, da sinterização a laser e da caracterização fosforescente dos corpos cerâmicos produzidos.

No capítulo 5 é feita uma conclusão final do trabalho.

O capítulo 6 apresenta propostas e idéias para a continuidade do trabalho e aprimoramento dos resultados obtidos.

## **2.Revisão Bibliográfica**

## 2.1. Luminescência

Luminescência é o fenômeno de conversão de certos tipos de energia em forma de luz de comprimento de onda característico; esse fenômeno é observado tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos. A luz emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho <sup>[20]</sup>.

Os vários fenômenos luminescentes são nomeados de acordo com o tipo de radiação utilizada para gerar a emissão. Na Tabela II.1<sup>[1]</sup> é apresentado vários tipos de processos luminescentes a depender da fonte de excitação, com respectivas aplicações.

**Tabela II.1:** Classificação da luminescência de acordo com o estímulo utilizado e suas aplicações <sup>[1]</sup>.

Tipo de luminescência	Fonte de excitação	Aplicações
Fotoluminescência	Fótons ou UV	Botões de interruptores de luz Sinalizadores de emergência
Radioluminescência	Radiação ionizante	Medicina nuclear Dosimetria
Catodoluminescência	Raios catódicos	Tubos de raios catódicos de televisores (CRT) Monitores de computadores
Termoluminescência	Estimulação térmica	Dosimetria Datação arqueológica
Quimioluminescência	Energia química	Investigações criminais (Luminol)
Eletroluminescência	Corrente elétrica	Diodos emissores de luz (LEDs)
Bioluminescência	Reagente químico responsável pela luminescência faz parte do metabolismo de um ser vivo	Vaga-lumes, algas peixes abissais

A luminescência é subdividida em dois processos: a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência é um processo no qual a luminescência ocorre simultaneamente à irradiação, ou seja, é de curta duração e a emissão cessa em até  $10^{-8}$  s após finalizada a excitação; enquanto que a fosforescência é um fenômeno de longa duração que pode durar desde  $10^{-8}$  s a algumas horas após cessada a excitação <sup>[21]</sup>. A fosforescência de longa duração é um fenômeno no qual o material permanece emitindo, geralmente na região do visível, por horas após a excitação ter sido cessada

O processo de luminescência é o resultado de três etapas: i) o processo de conversão de energia, em que a energia da radiação incidente é convertida em um grande número de pares elétron-buraco; ii) o processo de transferência de energia de recombinação do par

elétron-buraco é transferida para os íons luminescentes; 3) o processo de emissão em que o íon luminescente retorna do estado excitado para o estado fundamental <sup>[20]</sup>.

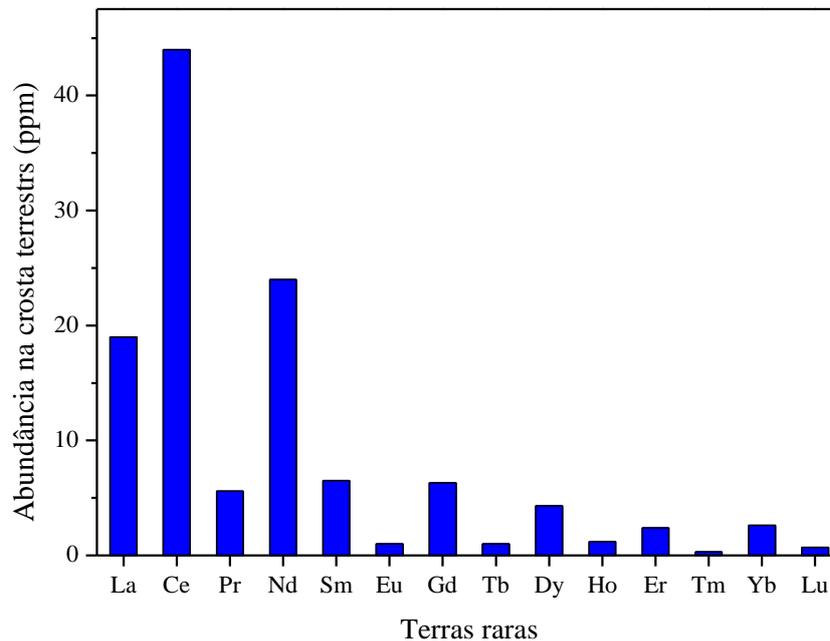
Embora a busca de novos materiais fosforescentes tenha resultado na descoberta de vários materiais com fosforescência de longa duração, até meados da década de 1990 o desenvolvimento de materiais bem como a compreensão do fenômeno não tinha ocorrido. A corrida para a descoberta de novos materiais com fosforescência de longa duração foi alavancada após a descoberta do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ . O brilho e o tempo de vida desses dois materiais ofuscaram completamente a de seu precursor mais importante, o  $\text{ZnS:Cu,Co}$ . No entanto, um levantamento da produção nos últimos 16 anos, das pesquisas feitas em materiais luminescentes, mostra que apenas uma pequena quantidade destes materiais tem emissão suficientemente intensa para considerar seu uso em aplicações práticas <sup>[22]</sup>.

Além de aplicações em sinalização de emergência, existem outras aplicações atuais atrativas e potenciais para estes materiais, como por exemplo: sensores, cujos exemplos incluem a detecção de temperatura e de variações de pressão (em asas de avião) <sup>[22]</sup>.

## 2.2. Elementos Terras Raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda usar a expressão “metais das terras raras” para os elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) – o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) <sup>[23]</sup>.

Originalmente, devido a sua ocorrência em óxidos ou “terras” e a relativa dificuldade de serem encontrados, os elementos lantanídeos foram nomeados como “terras raras –TR”. Atualmente sabe-se que estes elementos não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta <sup>[23]</sup>. Os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre são o Túlio (0,3 ppm) e o Lutécio (0,7 ppm), no entanto são mais abundantes que a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008 ppm) <sup>[23,24]</sup>, por exemplo. Os TR com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar. A Figura 2.1 apresenta a abundância na crosta terrestre dos TR, com uma significativa predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados <sup>[23]</sup>.



**Figura 2. 1:** Abundância das Terras Raras na crosta terrestre <sup>[23]</sup>.

Na Tabela II.2 são apresentados os raios atômicos e iônicos dos TR. Estes elementos apresentam o fenômeno de “contração lantanídica”, a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Com o aumento do número atômico, o número de elétrons 4f aumenta progressivamente em uma unidade, porém, a blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f, resulta em um aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo. O aumento no raio atômico apresentado pelos elementos Eu ( $z = 63$ ) e Yb ( $z = 70$ ) decorre do fato de que estes elementos apresentam camada de valência semi-preenchida e completa respectivamente <sup>[25]</sup>.

**Tabela II.2:** Raios atômicos e iônicos de terras raras, os números entre parênteses são o número de coordenação <sup>[26,27]</sup>.

Nº atômico	Terras raras	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)		
			TR <sup>2+</sup>	TR <sup>3+</sup>	TR <sup>4+</sup>
21	Sc	160	-	75 (6) 87 (8)	-
39	Y	180	-	90 (6) 102 (8)	-
57	La	195	-	103 (6) 116 (8)	-
58	Ce	185	-	101 (6) 114 (8)	87 (6) 97 (8)
59	Pr	185	-	99 (6) 113 (8)	85 (6) 96(8)
60	Nd	185	129 (8)	98 (6) 111 (8)	-
61	Pm	185	-	97 (6) 109 (8)	-
62	Sm	180	127 (8)	96 (6) 108 (8)	-
63	Eu	180	117 (6) 125 (8)	95 (6) 107 (8)	-
64	Gd	180	-	94 (6) 105 (8)	-
65	Tb	177	-	92 (6) 104 (8)	76 (6) 88(8)
66	Dy	178	107 (6) 119 (8)	91 (6) 103 (8)	-
67	Ho	247	-	90 (6) 102 (8)	-
68	Er	176	-	89 (6) 100 (8)	-
69	Tm	175	103 (6) 109 (8)	88 (6) 99 (8)	-
70	Yb	176	102 (6) 114 (8)	87 (6) 99 (8)	-
71	Lu	175	-	86 (6) 98 (8)	-

Um dos comportamentos espectroscópicos importante dos TR é a existência dos fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente Eu e Y, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros “fósforos”. Vários lantanídeos se apresentam como íons coloridos, e o aparecimento da cor resultam das transições entre os níveis  $f-f^{[23]}$ .

Os elementos lantanídeos (Ln) têm em comum a estrutura eletrônica do Xe  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$  com dois ou três outros elétrons  $[Xe] 4f^N 6s^2$  ou

[Xe]  $4f^N 5d 6s^2$  (Tabela II.3), de maneira que os elétrons de valência dos lantanídeos metálicos encontram-se nas subcamadas. À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais  $4f$  são significativamente os mais afetados. Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando os íons terras raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ), os orbitais  $5s$  e  $5p$  estão mais externos (Figura 2.2) que os orbitais  $4f$  resultando na configuração  $[Xe]4f^N$ , onde  $N$  varia de 1-14 considerando os íons de  $Ce^{3+} - Lu^{4+}$ <sup>[28]</sup>.

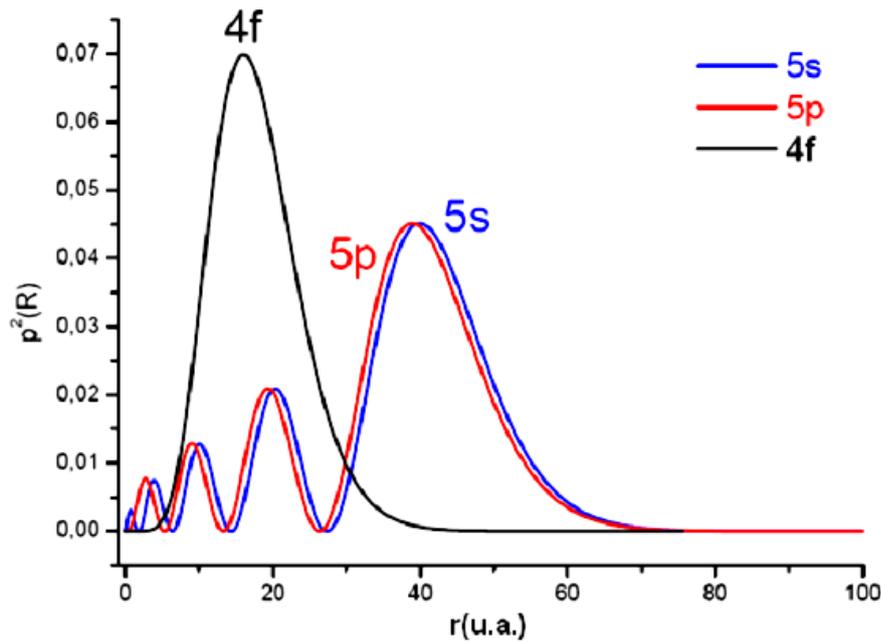


Figura 2. 2: Densidade de carga radial para os orbitais  $4f$ ,  $5s$  e  $5p$ <sup>[29]</sup>.

Tabela II.3: Configuração eletrônica e termos espectroscópicos de terras raras<sup>[29]</sup>.

Z	Símbolo	$TR^0$	$TR^{1+}$	$TR^{2+}$	$TR^{3+}$
39	Y	$4d^1 5s^2 (^2D_{3/2})$	$5s^2 (^1S_0)$	$5s^2 (^1S_{1/2})$	$4d^0 (^1S_0)$
57	La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$5d^2 (^3F_2)$	$5d^1 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 5d^1 6s^1 (^2G_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$
59	Pr	$4f^3 6s^2 (^5I_{9/2})$	$4f^3 6s^1 (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (3H_4)$
60	Nd	$4f^3 6s^2 (^3I_4)$	$4f^4 6s^1 (^6I_{7/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s^1 (^7H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
62	Sm	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s^1 (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s^1 (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 5d^1 6s^1 (^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d^1 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^9 6s^1 (^7H_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^{10} 6s^1 (^6I_{17/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s^1 (^5I_8)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$

68	Er	$4f^{12}6s^2 (^3H_6)$	$4f^{12}6s^1 (^4H_{13/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13}6s^2 (^7F_{7/2})$	$4f^{13}6s^1 (^3F_4)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$
70	Yb	$4f^{14}6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14}6s^1 (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14}6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14}6s^1 (^1S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

Dos estados de oxidação possíveis, o trivalente é o mais comum por ser mais estável termodinamicamente, podendo ocorrer com todos os terras raras. Eventualmente pode-se obter os estados de oxidação 2+ ou 4+ para elementos que podem adquirir em seus orbitais configurações vazias ( $f^0$ ), semi-preenchidas ( $f^7$ ) ou totalmente preenchidas ( $f^{14}$ ), como por exemplo, os íons  $Ce^{4+}$  ( $f^0$ ),  $Tb^{4+}$  ( $f^7$ ),  $Eu^{2+}$  ( $f^7$ ) e  $Yb^{2+}$  ( $f^{14}$ ), entre outros<sup>[23,30]</sup>.

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo termo  $^{2S+1}L_J$ , no qual  $L$  é o momento angular orbital total e é representado por S ( $L = 0$ ), P ( $L = 1$ ), D ( $L = 2$ ), F ( $L = 3$ ) e assim por diante;  $S$  é o número quântico de momento angular de spin total e  $J$  o número quântico de momento angular total com degenerescência  $2J+1$ <sup>[20]</sup>.

Neste trabalho, as amostras de aluminato de estrôncio ( $SrAl_2O_4$ ) foram dopadas com elementos terras raras európio (Eu) e Disprósio (Dy), e um estudo das propriedades ópticas obtidas a partir desta dopagem, levando em consideração a concentração dos dopantes e a sinterização a laser, foi realizado.

### 2.3. Sinterização

A sinterização é um processo amplamente conhecido e utilizado desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos para aumentar a sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de jóias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c.<sup>[31]</sup>. No entanto, foi somente após a década de 1940 que a sinterização foi estudada fundamentalmente e cientificamente. Desde então, os desenvolvimentos notáveis em ciência de sinterização tem sido realizados<sup>[32]</sup>.

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais e componentes de metal e/ou pós cerâmicos com densidade controlada através da aplicação de energia térmica<sup>[32]</sup>. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar os poros, por meio de processos difusivos. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes<sup>[19]</sup>.

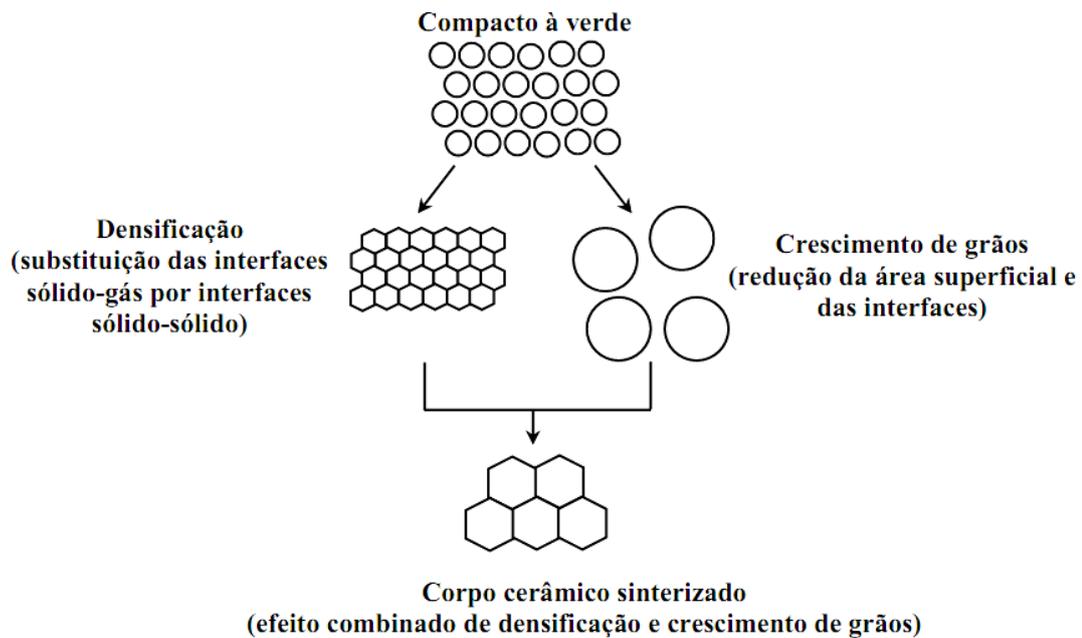
Basicamente, o processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. A sinterização de estado sólido ocorre quando o pó compacto é totalmente densificado no estado sólido na temperatura de sinterização, enquanto a sinterização de fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização <sup>[32]</sup>.

As principais variáveis que determinam a sinterabilidade de um pó compacto podem ser divididas em duas categorias: variáveis materiais e variáveis do processo (Tabela II.4). As variáveis relacionadas com as matérias-primas ou pós de partida (variáveis materiais) incluem sua composição química, tamanho das partículas, morfologia, distribuição de tamanho das partículas, grau de aglomeração das partículas, etc. Em particular, compactos que contêm mais do que dois tipos de pós, a homogeneidade da mistura em pó é de primordial importância. Para melhorar a homogeneidade, não só a moagem mecânica, mas também o processamento químico, tais como processos de co-precipitação e sol-gel, têm sido investigados e utilizados. As outras variáveis envolvidas na sinterização são principalmente variáveis termodinâmicas, tais como temperatura, tempo, clima, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento, etc <sup>[32]</sup>.

**Tabela II.4:** Variáveis que afetam a sinterização <sup>[32]</sup>.

	Pó	Química
Variáveis materiais	Forma, tamanho, distribuição de tamanho, aglomeração, etc.	Composição, impureza, não-estequiometria, homogeneidade, etc.
Variáveis de processamento	Temperatura, tempo, pressão, atmosfera, taxa de aquecimento e resfriamento.	

A força-motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, que pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos); ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação, como ilustrado na Figura 2.3 <sup>[19]</sup>.



**Figura 2. 3:** Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão<sup>[19]</sup>.

De uma maneira geral, a cinética de sinterização é subdividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo no qual ocorre o arredondamento das partículas, havendo formação de pescoços ou de contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grão, e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento dos poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação<sup>[19]</sup>. Diversos modelos teóricos que descrevem a cinética de sinterização de materiais cerâmicos são apresentados e discutidos na Literatura, porém esta discussão não será abordada em nosso trabalho.

## 2.4. O Laser de CO<sub>2</sub>

Em 1964, Patel e colaboradores, foram os primeiros a estudar a emissão laser do CO<sub>2</sub> na faixa do infravermelho. Desde então, seu aperfeiçoamento e aplicações foram objeto de estudo de muitos pesquisadores. Atualmente, lasers de CO<sub>2</sub> de alta e baixa potência possuem diversas aplicações desde intervenções cirúrgicas até monitoramento de poluição atmosférica<sup>[19]</sup>.

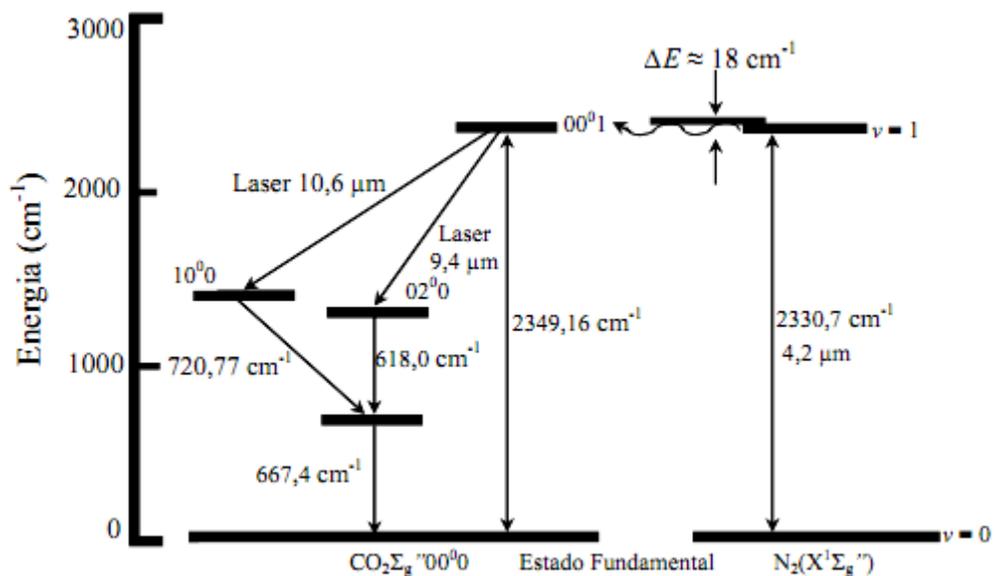
Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), ou seja, “Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação” possui um grande número de aplicações especiais devido a três características especiais que a luz laser detém <sup>[16]</sup>:

- I. Luz colimada: todos os fótons têm a mesma direção, possibilitando a focalização em pequenas regiões e assim permite uma alta densidade de energia num determinado alvo;
- II. Luz monocromática: a luz do laser, ao contrário das luzes naturais, apresenta uma cor bem definida que corresponde a uma frequência bem definida;
- III. Luz coerente: todos os fótons oscilam em fase.

Assim, é possível a focalização do feixe em pequenas regiões, possibilitando o aquecimento localizado do material (círculos focais com diâmetros da ordem de dezenas de  $\mu\text{m}$ ), em intervalos de tempo extremamente pequenos, gerando taxas de aquecimento de até  $10^{10}\text{C/s}$  e gradientes térmicos da ordem de  $10^3\text{C/cm}$ , proporcionando altas temperaturas, devido a intensa absorção de certos materiais (superiores ao ponto de fusão, às vezes até ao ponto de ebulição) <sup>[19,33]</sup>.

Em meio aos diversos lasers conhecidos, podemos destacar o laser de  $\text{CO}_2$  por possuir emissão principal em  $10,6 \mu\text{m}$ , e tem sido utilizado com sucesso na sinterização de diversos materiais óxidos <sup>[34,16,17,18,19]</sup>.

A emissão do laser de  $\text{CO}_2$  ocorre da transição dos níveis rotacionais do estado ( $00^0_1$ ) para os níveis rotacionais do estado vibracional mais baixo (Figura 2.4) <sup>[16]</sup>.



**Figura 2. 4:** Níveis de energia das moléculas do laser de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> [16].

A interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros ópticos e térmicos do material. Entre eles estão [16]:

- I. A atenuação óptica, definida como o intervalo do comprimento de penetração ( $\delta$ ) do material, e que obedece a relação:

$$\alpha = \frac{2\pi\mu\sigma\omega^{1/2}}{c}$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\mu$  é a permeabilidade magnética,  $\sigma$  a condutividade óptica do material e  $\omega$  é a frequência da radiação incidente;

- II. A refletividade  $R$  da superfície a ser processada, definida como a razão entre a potência radiante refletida e a potência radiante incidente na superfície pelo material;
- III. A condutividade térmica do material  $K$  que fornece uma medida do quão rapidamente o material conduzirá a energia térmica;
- IV. A penetração térmica, ou distância de difusão térmica ( $Z_D$ ) no material, definida como:

$$Z_D = \left(4 \frac{K}{\rho C} t\right)^{1/2}$$

em que  $\rho$  é a densidade e  $C$  a capacidade térmica. O parâmetro  $Z_D$  relaciona a penetração com o tempo de irradiação. Assim, controlando-se o tempo de radiação, pode-se obter um aquecimento a maiores profundidades, ou apenas superficial, dependendo da aplicação de interesse.

## 2.5. O Estado da arte do SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A família dos alcalinos terrosos dopada com Eu<sup>2+</sup> e co-dopada com íons terras raras R<sup>3+</sup> (MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup>; M = Ca, Sr, Ba) tem sido a família de materiais com fosforescência de longa duração mais estudada atualmente [35,12,13,7].

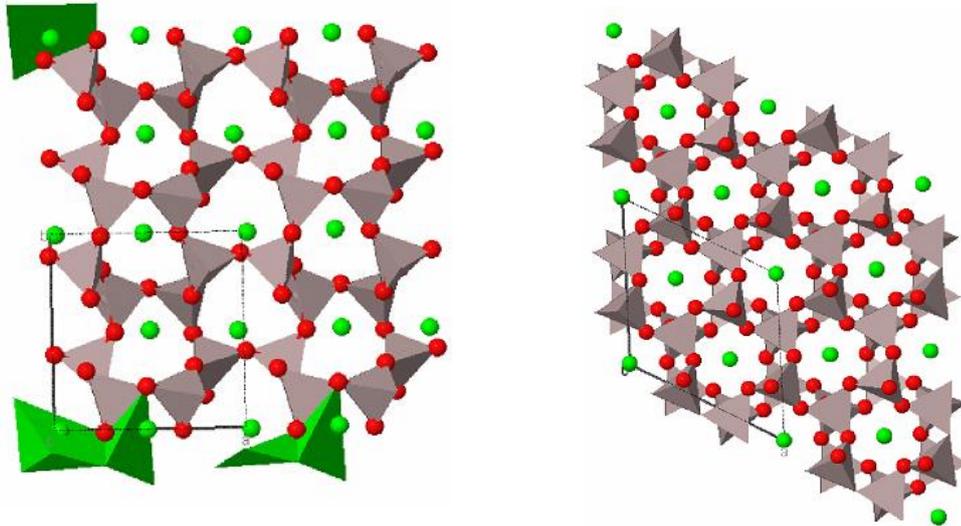
Desde a descoberta do SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> monoclinico em 1966 por Host Lange [36] e descrito dois anos mais tarde por Blasse e Brill [37] junto com o CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> e BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, tem sido feita algumas descobertas interessantes como por exemplo, a fosforescência do SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> co-dopado, relatado por Matsuzawa [35].

Devido a esses resultados promissores, uma busca por um método para sintetizar MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> co-dopado de forma eficiente, barata e simples foi iniciada. Os métodos

Pechini<sup>[38]</sup>, combustão<sup>39</sup>, reação de estado sólido<sup>[40,41,42,43]</sup>, microondas<sup>[44]</sup>, sol-gel<sup>[45,46,47,48]</sup> e síntese a laser<sup>[49]</sup> tem sido empregados com sucesso na síntese do  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  co-dopado. Porém, nem todas as técnicas tem levado a propriedades luminescentes e cristalográficas idênticas.

Dentre os vários compostos da família dos aluminatos ( $\text{MAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) estudados, o aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ) tem chamado a atenção por ser capaz de apresentar fosforescência com tempo que pode chegar a 10h, além de apresentar boa estabilidade química<sup>[7]</sup>.

O aluminato de estrôncio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) apresenta duas estruturas cristalográficas: a estrutura monoclínica à baixa temperatura e a hexagonal à alta temperatura, com transição reversível entre as duas fases em torno de  $650^\circ\text{C}$ <sup>[50]</sup>. A estrutura monoclínica (Fig. 2.5a), pertence ao grupo espacial  $\text{P}2_1$  e parâmetros de rede  $a = 8,447 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,816 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,613 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,42^\circ$ <sup>[51]</sup>; e a estrutura hexagonal (Fig. 2.5b), pertence ao grupo espacial  $\text{P}6_3$  e parâmetros de rede  $a = 5,140 \text{ \AA}$  e  $c = 8,462 \text{ \AA}$ <sup>[52]</sup>. Na Figura 2.5 apresentamos as duas estruturas cristalinas do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , nas quais o estrôncio está em verde, os oxigênios em vermelho e os alumínio dentro dos tetraedros formados pelos íons oxigênios.



**Figura 2. 5:** Figura ilustrativa das estruturas cristalinas, monoclínica (esquerda) e hexagonal (direita), do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

A fase monoclínica apresenta dois sítios cristalográficos diferentes para o  $\text{Sr}^{2+}$  e distâncias médias  $\text{Sr} - \text{O}$  de  $2,695 \text{ \AA}$  e  $2,667 \text{ \AA}$ . Os dois ambientes diferem somente por uma leve distorção em seus planos<sup>[7]</sup>. Os sítios dos dopantes e co-dopantes na matriz são determinados pelos seus raios iônicos. Os íons  $\text{Eu}^{2+}$  ( $1,20 \text{ \AA}$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( $1,01 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Dy}^{3+}$  ( $0,97 \text{ \AA}$ ) podem facilmente ocupar o sítio do  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1,21 \text{ \AA}$ ), com coordenação 6, devido ao tamanho

próximo de seus raios iônicos<sup>[53]</sup>. Como os dois sítios cristalográficos do  $\text{Sr}^{2+}$  são muito semelhantes é esperado que os íons luminescentes ( $\text{Eu}^{2+}$ ) estejam em ambos os locais <sup>[54]</sup>.

O európio é geralmente introduzido na mistura da reação em seu estado oxidado ( $\text{Eu}^{3+}$ ), porém a fosforescência aparece somente após um tratamento de redução, tipicamente usa-se uma mistura gasosa de 95%  $\text{N}_2$  + 5%  $\text{H}_2$ , para se obter  $\text{Eu}^{2+}$ . Em medidas de Mössbauer foi possível confirmar que nem todo o  $\text{Eu}^{3+}$  é reduzido para  $\text{Eu}^{2+}$ , e cerca de 5 a 10% permanecem com valência  $\text{Eu}^{3+}$ , seu estado mais estável <sup>[7]</sup>.

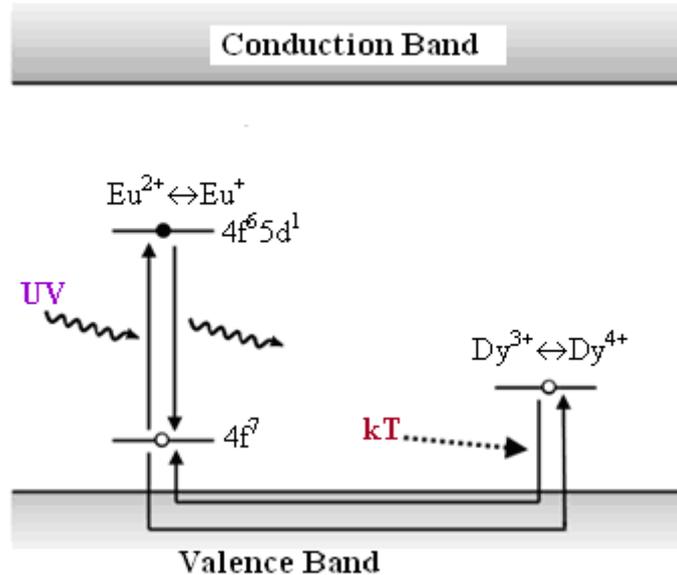
### 2.5.1. Mecanismos de emissão fosforescente

Durante os últimos anos três mecanismos foram propostos para explicar a fosforescência do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  codopado que serão descritos nessa seção.

#### 2.5.1.1. O modelo de Matsuzawa

O mecanismo de Matsuzawa proposto para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , Dy (Figura 2.6) depende em grande parte no estudo de fotocondutividade de amostras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  em pó, que mostrou que a irradiação UV induz uma fotocondutividade tipo buraco e portanto sugere a existência de armadilhamento de buraco. O espectro de excitação e emissão foi associado com  $\text{Eu}^{2+}$ .

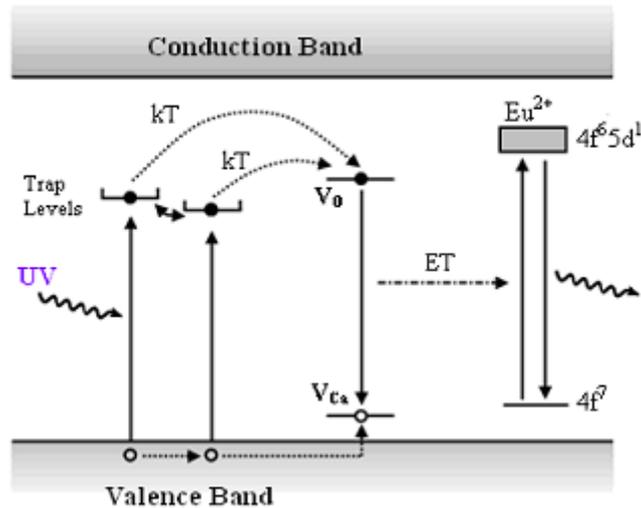
Matsuzawa sugeriu que os buracos originados da captura de elétrons da banda de valência pelos íons de  $\text{Eu}^{2+*}$ , e as armadilhas dos codopante  $\text{Dy}^{3+}$  desses buracos e que o retorno dos buracos armadilhados para os sítios de Eu para a emissão retardada é desencadeada pela promoção de elétrons termicamente ativados do topo da banda de valência para o  $\text{Dy}^{4+}$ . Notamos que o armadilhamento por vacâncias de cátions, também foi considerado por outros. No seu mecanismo, Matsuzawa fez dois pressupostos cruciais: o nível fundamental (ou seja, o estado fundamental) da configuração  $4f^7$  do  $\text{Eu}^{2+}$  está perto da energia do topo da banda de valência (ou seja, 0.06 eV) e o íon  $\text{Eu}^{2+}$  excitado por irradiação torna-se um íon  $\text{Eu}^{+*}$  excitado sobre a captura eletrônica.



**Figura 2. 6:** Mecanismo de fosforescência proposto por Matsuzawa para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ .

### 2.5.1.2. O modelo de Aitasalo<sup>55</sup>

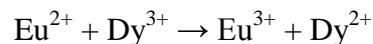
O mecanismo de fosforescência de Aitasalo para o  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  (é facilmente extrapolado para os derivados do Sr) (Figura 2.7) é baseado na constatação de que a formação das espécies altamente instáveis  $\text{Eu}^{+*}$  sob irradiação UV ou visível é altamente improvável. A redução de  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{Eu}^{2+}$  em óxidos já exige uma alta energia ( $\sim 3,7$  eV), e uma maior redução do  $\text{Eu}^{2+}$  requereria uma energia muito maior. Para manter o processo de armadilhamento de buraco sugerido a partir dos experimentos de fotocondutividade, Aitasalo assumiu a ocorrência de transferência de energia para o  $\text{Eu}^{2+}$  e propôs que a excitação UV promove um elétron da banda de valência para um nível discreto de origem desconhecida, enquanto que o buraco criado na banda de valência é armadilhado por um nível de vacância de alcalino  $V_{\text{Ca}}$ . E seguida, Aitasalo assumiu que a energia térmica permite a transferência de elétrons a partir do nível discreto de origem desconhecida para um nível de vacância de oxigênio  $V_{\text{O}}$ , a partir do qual uma recombinação acontece para o nível  $V_{\text{Ca}}$ . A energia liberada é então transferida para um íon de  $\text{Eu}^{2+}$ , que é excitado e em seguida, é de-excitado instantaneamente. Neste mecanismo, o papel do codopante  $\text{Nd}^{3+}$  é considerado para aumentar o número de vacâncias de cátions.



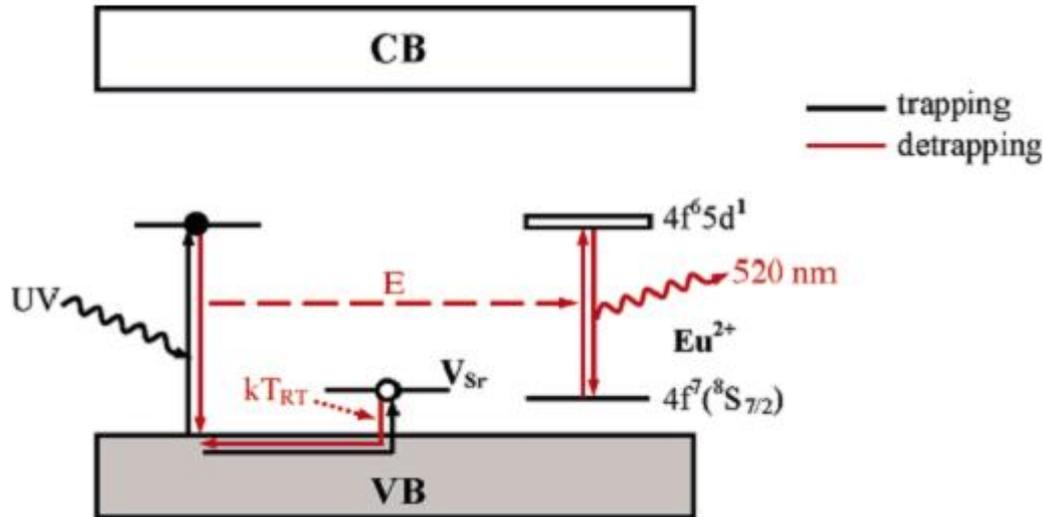
**Figura 2. 7:** Mecanismo de fosforescência proposto por Aitasalo para o  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ .

### 2.5.1.3. O modelo de Bauger

O mecanismo proposto por Bauger para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  (Figura 2.8) é similar ao de Aitasalo ao chamar a excitação de elétrons em um nível discreto de origem desconhecida, o armadilhamento dos buracos criados na banda de valência em níveis de vacâncias de cátions e a ocorrência de transferência de energia para o  $\text{Eu}^{2+}$ . No entanto, ele assumiu que a energia térmica permite o desarmadilhamento dos buracos para a banda de valência, e em seguida sua recombinação com os elétrons presente nos níveis discretos mencionados anteriormente de origem desconhecida. Tal como para o papel do codopante  $\text{Dy}^{3+}$ , ele assumiu que a radiação UV poderia iniciar uma transferência de carga heteronuclear entre valências



Que se acreditava atrasar a emissão em 520 nm porque a reação reversa é ativada termicamente.



**Figura 2. 8:** Mecanismo de fosforescência proposto por Bauger para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ .

#### 2.5.1.4. Dificuldades dos modelos anteriores

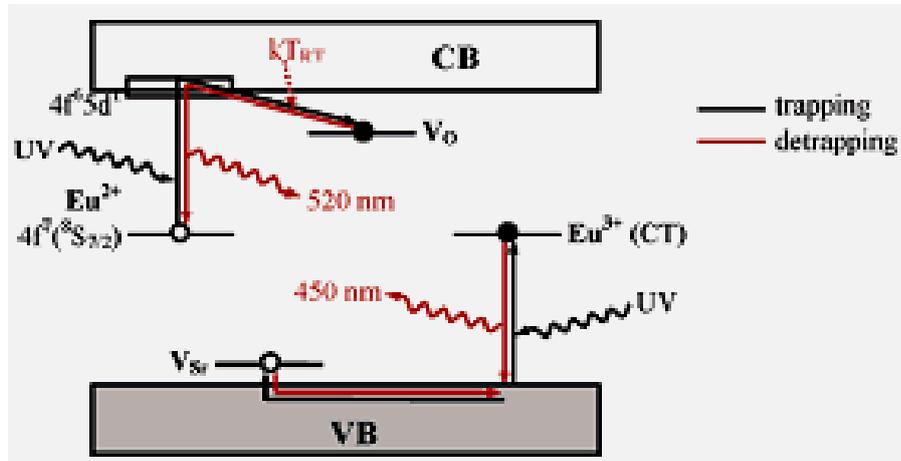
É altamente improvável que a espécie  $\text{Eu}^{+*}$  e  $\text{Dy}^{4+}$  são gerados sob uma excitação UV ou visível. Além disso, cálculos de estrutura eletrônica banda realizado para  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  mostram que as bandas d- bloco Eu estão logo abaixo do fundo da banda de condução. Isto é consistente com as medidas preliminares de XPS, que localizam os níveis 4f - bloco de  $\text{Eu}^{2+}$  em aproximadamente 3 eV acima do topo da banda de valência. Assim, estas observações definitivamente não suportam o mecanismo de Matsuzawa.

Medidas de EPR de amostras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  mostram que a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  diminui durante a excitação UV e aumenta quando a excitação é parado até que a extinção da fosforescência. Este achado evidencia que  $\text{Eu}^{2+}$  participa no processo de aprisionamento e, portanto, não suporta a idéia de transferência de energia para  $\text{Eu}^{2+}$  após a captura, sugerida por Aitasalo e também por Bauger. Além disso, o mecanismo de Bauger para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  é difícil de sustentar por causa do tempo de vida de  $\text{Dy}^{2+}$  é certamente muito curto para explicar a ocorrência de fosforescência com duração de várias horas.

#### 2.5.1.5. O modelo de Clabau

Sendo assim, o modelo de fosforescência proposto por Clabau <sup>[7]</sup> para os fósforos de aluminato de estrôncio dopado com íons terras raras está representado na Figura 2.9 e é baseado em três fatos: os orbitais d do  $\text{Eu}^{2+}$  estão localizados próximo ao fundo da banda de condução do hospedeiro  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ; a concentração de  $\text{Eu}^{2+}$  diminui sob excitação UV; as

amostras do fósforo sempre tem uma pequena quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$  remanescente porque não é possível reduzir todo os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em íons de  $\text{Eu}^{2+}$  sob as condições sintéticas empregadas.



**Figura 2. 9:** Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$

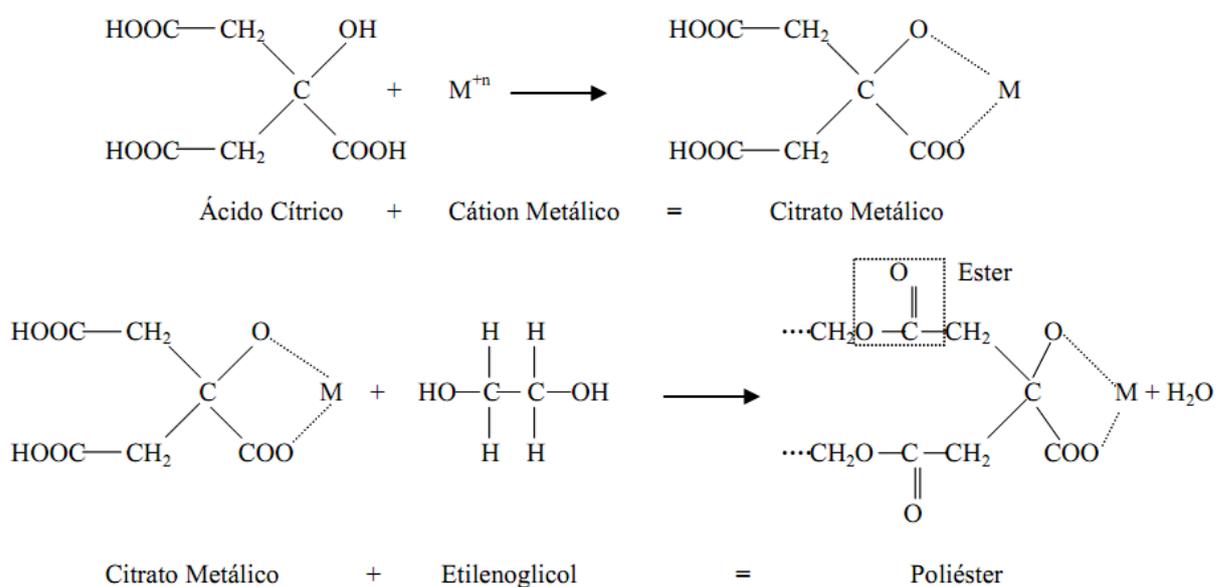
Sob excitação UV os elétrons são promovidos dos níveis  $4f$  ocupados do  $\text{Eu}^{2+}$  para os níveis  $5d$  vazios da banda de valência para os níveis  $4f$  desocupados do  $\text{Eu}^{3+}$  residual (ou seja, transferência de carga). Os elétrons promovidos para os níveis  $5d$  podem ser armadilhados nos defeitos  $\text{V}_\text{O}$  localizados nas proximidades dos cátions de  $\text{Eu}^{3+}$  fotogerados, enquanto que os buracos criados na banda de valência pode ser armadilhados tanto nos níveis  $\text{V}_\text{Sr}$  ou  $\text{V}_\text{Al}$ . Devido a estes processos de armadilhamento, o  $\text{Eu}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que o  $\text{Eu}^{3+}$  residual é reduzido para  $\text{Eu}^{2+}$ . A energia térmica a temperatura ambiente causa o desarmadilhamento dos elétrons armadilhados, diretamente dos níveis  $5d$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , levando a fosforescência verde  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  (<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>). A emissão azul em 450 nm, observada somente a baixa temperatura (abaixo de 150 k), e provavelmente devido a transferência de carga do nível fundamental da configuração  $4f^7$  do  $\text{Eu}^{2+}$  para a banda de valência e está associado com o mecanismo de desarmadilhamento de buraco.

## **3. Materiais e Métodos**

### 3.1. Método Pechini

Para a síntese dos pós de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  na estequiometria  $\text{Sr}_{(1-y-x)}\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot y\text{Eu}$ ,  $x\text{Dy}$  utilizamos um método de síntese baseado no método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos. Em 1967 Magio Pechini <sup>[56]</sup> propôs esse método em sua patente, na qual ele demonstra a obtenção de titanatos e niobatos a partir da formação de uma cadeia polimérica na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente.

O método dos precursores poliméricos baseia-se na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion, com a subsequente adição de um poliálcool (etilenoglicol), formando grupos ésteres devido à reação de esterificação entre o ácido carboxílico e o poliálcool, e finalmente a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante. Na Figura 3.1 é apresentada uma representação esquemática das etapas do processo Pechini <sup>[16]</sup>.



**Figura 3.1:** Representação esquemática das reações químicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos <sup>[16]</sup>.

O método Pechini vem sendo largamente utilizado para a obtenção de diversos óxidos policatiônicos e apresenta diversas vantagens com relação a outros métodos, por exemplo: proporciona um bom controle estequiométrico e a obtenção de materiais em

temperaturas inferiores ao método reação de estado sólido, proporcionando um bom grau de homogeneidade química, resultando em pós com tamanho de partícula nanométrico; além disso, possui baixo custo de implantação e não há a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, como no método Sol-Gel <sup>[16]</sup>.

### 3.2. Análise Térmica

A análise térmica está relacionada a um conjunto de técnicas que permite medir mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura<sup>[57]</sup>.

As áreas de aplicação da análise térmica incluem estudos de decomposição térmica; determinação de umidade, voláteis, resíduos e teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, fusão, tempo de armazenamento (*self-life*); dentre outros. Sendo assim, as técnicas de análise térmica mais utilizadas são: Termogravimetria (TG); Termogravimetria Diferencial (DTG); Análise Térmica Diferencial (DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Análise Mecânica Térmica (TMA); Análise Térmica Dinâmica (DMA), Dilatometria (DIL), dentre as quais utilizamos a Análise Térmica Diferencial e a Termogravimetria.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que monitora a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento e/ou resfriamento. Mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas por reações físico-químicas durante o processo térmico, em que o material pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) energia. As reações exotérmicas e endotérmicas correspondem a vales e picos nas curvas de DTA. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

A Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, sob uma atmosfera controlada.

Os ensaios de DTA e TG foram realizados simultaneamente em um sistema SDT 2960 da TA Instruments, após a secagem a 100°C por 24 horas do polímero precursor do

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em fluxo de ar sintético (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/4), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1200°C e utilizando a platina como material de referência.

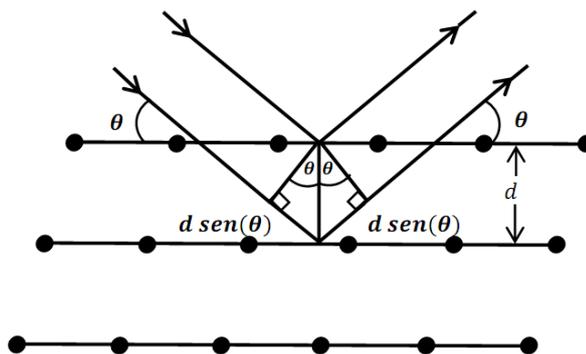
### 3.3. Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica importante para a caracterização estrutural pois permite uma análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes em um material.

Os raios X foram descobertos em 1895 por Röntgen na universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse bem conhecida (daí o nome raios X), eles foram, devido a sua alta penetração, quase que imediatamente utilizados para estudar a estrutura interna de objetos opacos (radiografia). Em 1912, Von Laue, utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu teoricamente que os raios X poderiam ser difratados pelos cristais <sup>[58]</sup>. Logo em seguida, em 1914, W. H. e W. L. Bragg descobriram que substâncias cujas formas macroscópicas eram cristalinas forneciam padrões notavelmente característicos de radiação X refletida, muito diferente daqueles produzidos por líquidos <sup>[59]</sup>.

W. L. Bragg explicou o fenômeno considerando um cristal formado por planos paralelos de íons, separados por uma distância  $d$ , como indicado na Figura 3.2. A diferença de caminho para os raios refletidos especularmente (na reflexão especular, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos adjacentes é  $2d \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência medido a partir do plano. Para que os raios interfiram construtivamente, a diferença de caminho deve ser um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , que conduz à:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$



**Figura 3. 2:** Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.

A equação acima é conhecida como a lei de Bragg e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg **[Erro! Indicador não definido.]**.

### 3.3.1. Método Rietveld

O Método Rietveld (MR) foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld no final da década de 60, e inicialmente era aplicado apenas para o refinamento de estruturas cristalinas a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios X.<sup>[60,61]</sup>

O MR baseia-se no ajuste de uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, utilizando o método dos mínimos quadrados. Os parâmetros inicialmente informados são refinados iterativamente através de um processo cuja convergência resulta no ajuste da curva teórica<sup>[62]</sup>.

O Método Rietveld possibilita a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e quantificação de múltiplas fases<sup>[62]</sup>. Na literatura há diversos softwares para o refinamento pelo MR, entre eles o Fullprof, Rietan, DBWS, GSAS<sup>[62]</sup>.

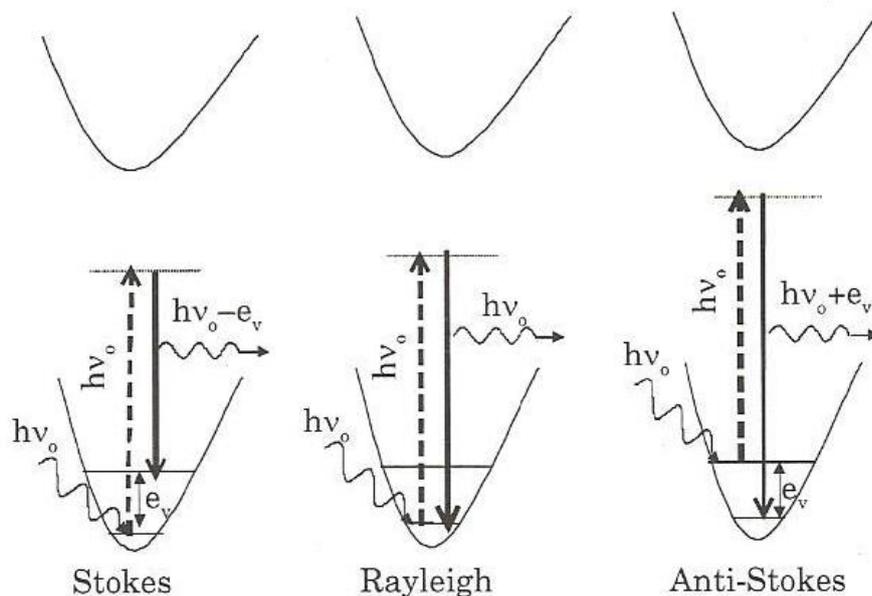
No presente trabalho, as medidas foram realizadas utilizando o método do pó, nas amostras com diferentes concentrações de dopantes e em variadas condições de processamento. Os pós calcinados e as cerâmicas sinterizadas foram previamente moídas em almofariz de ágata e peneiradas (abertura de  $150 \mu m$ ) sobre uma lâmina de vidro untada com graxa de silicone. Para as análises foi utilizado um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), no intervalo angular  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  e com passo de  $2^\circ/\text{min}$ , em modo de varredura contínua para os pós calcinados, e em modo de varredura step

scan para as cerâmicas, com tempo de contagem de 12 segundos, e fenda de 10 mm em ambos os casos.

### 3.4. Espectroscopia Raman<sup>63</sup>

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e descoberto experimentalmente por Raman em 1928. Na espectroscopia Raman uma radiação monocromática no visível (na maioria dos casos), ultravioleta ou no infravermelho próximo interage com a molécula e é espalhada com frequências ligeiramente modificadas. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais.

No efeito Raman pode ocorrer três tipos de espalhamento: O espalhamento Stokes, espalhamento anti-Stokes e o espalhamento Rayleigh. No espalhamento Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia  $h\nu_0$ , passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracional excitado, de energia  $e_v$ ; o fóton espalhado,  $h\nu_0 - e_v$ , terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificações de frequência (espalhamento elástico). No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton, que é espalhado com energia  $h\nu_0 + e_v$ . Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da Figura 3.3.



**Figura 3. 3:** Esquema dos mecanismos de espalhamento.

### 3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a área da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característico, etc., que quando captados corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.). Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (elétrons ejetados de átomos da amostra, devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução em metais ou de valência em semicondutores e isolantes) e retroespalhados (elétrons que resultam de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra). Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição <sup>[64,65]</sup>.

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi feita sem qualquer tratamento térmico, químico ou polimento, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JSM6510-LV). Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de ponta (Ultrasonic Processor Cole Parmer) por 5 min e em seguida foram fixadas no porta amostra com fita dupla face de carbono e recoberta com uma fina camada de ouro (~20 nm) pela técnica de *sputtering* para que a superfície da amostra se tornasse condutora.

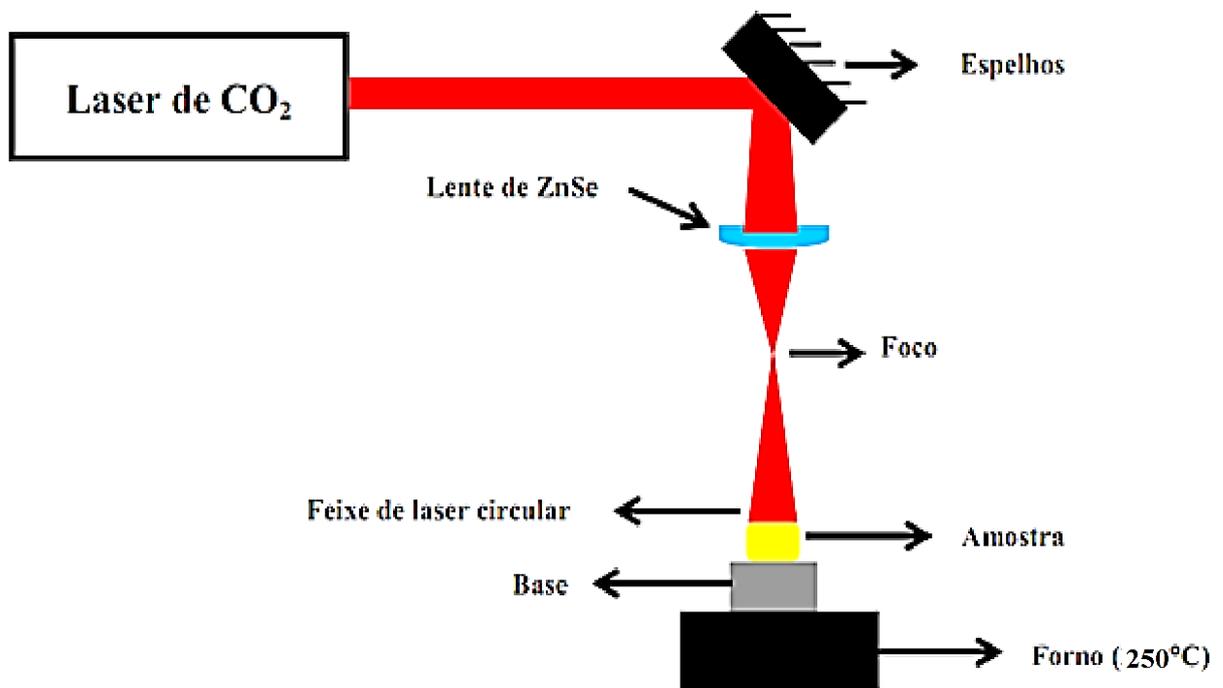
### 3.6. Sinterização a laser

No processo de sinterização a laser, um laser de CO<sub>2</sub>, em modo contínuo, é empregado como principal fonte de aquecimento para a sinterização de corpos cerâmicos. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o laser de CO<sub>2</sub> (GEM – 100l – Coherent), em modo contínuo, fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra.

Para a sinterização os pós-calcinados a 600°C por 5h foram misturados em almofariz de ágata a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) e conformado, por prensagem uniaxial a 90 (Kg/cm<sup>2</sup>), em corpos cerâmicos cilíndricos de

aproximadamente 1 mm de espessura por 6 mm de diâmetro e massa entre (0,0425 – 0,0430g).

Na Figura 3.4 é apresentado o arranjo experimental utilizado no processo de sinterização a laser, esquematizando a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos que possuem uma cobertura de ouro, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO<sub>2</sub>; é expandido por uma lente menisco de ZnSe e, por fim chega ao corpo cerâmico. No sistema montado, a amostra foi posicionada após o ponto focal da lente, de modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe de luz laser antes de atingir a amostra.



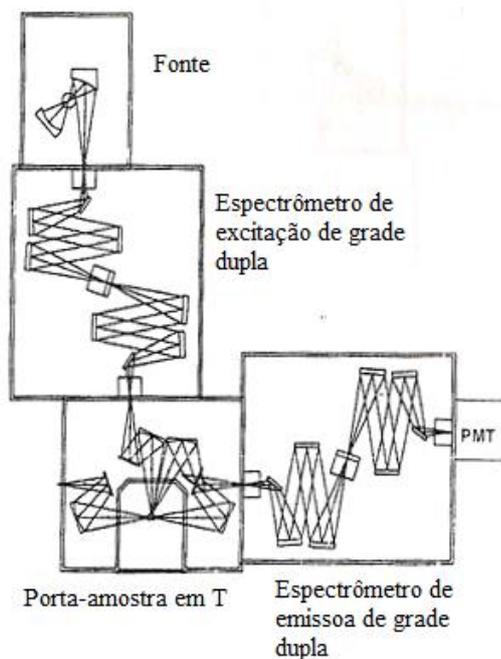
**Figura 3. 4:** Esquema do aparato experimental para a sinterização a laser.

### 3.7. Fotoluminescência

A fotoluminescência é um caso particular da luminescência em que a excitação é feita com feixe de fótons na região do UV ou visível <sup>[21]</sup>. A finalidade das medidas de fotoluminescência foi a de verificar a presença das emissões características do Eu<sup>2+</sup> e Eu<sup>3+</sup>.

As medidas foram obtidas utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog modelo FL3 – 22 com uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão

com grade dupla, e fenda de excitação de 1 mm. O aparato experimental está esquematizado na Figura 3.5.



**Figura 3. 5:** Representação esquemática do aparato das medidas de fotoluminescência.

Para realização das medidas, as amostras foram fixadas no porta amostra com fita de carbono dupla face. Os espectros de emissão e excitação foram medidos à temperatura ambiente e no intervalo de comprimento de onda de 350 a 700 nm e de 250 a 450 nm, respectivamente. Na região de excitação de 370 a 340 nm e 265 a 250 nm foi adotado um passo de 5nm, devido aos comprimentos de onda de excitação de maior emissão do európio ( $\lambda_{exc.Eu^{2+}} = 365 \text{ nm}$  e  $\lambda_{exc.Eu^{3+}} = 265 \text{ nm}$ ), para as demais regiões (de 450 a 370nm e 340 a 270 nm) adotamos um passo de 10 nm. Os espectros foram organizados em gráficos tridimensionais utilizando o *software Surfer 8.0 (Golden Software, Inc.)*.

### 3.7.1. Medidas de Tempo de Vida

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (como por exemplo, transferência de energia). Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da

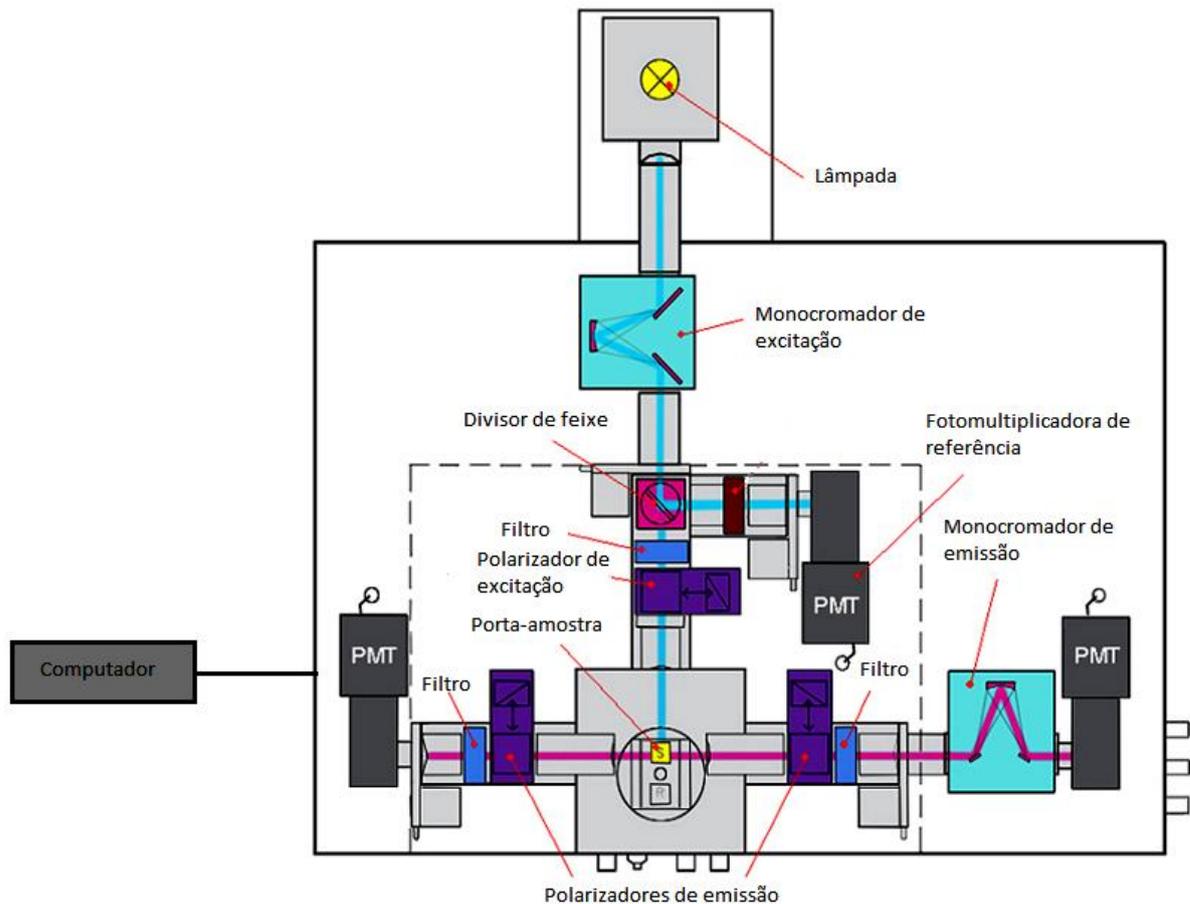
população inicial do estado. O decaimento primário é caracterizado por um tempo de decaimento ( $\tau$ ) dado pela equação <sup>[66]</sup>:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

em que  $I(t)$  é a intensidade de luz emitida pelo material após cessar a irradiação e  $I_0$  é a intensidade num tempo  $t = 0$ .

O tempo de decaimento  $\tau$  é uma medida da probabilidade de uma transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental do ativador. Através deste tipo de análise será possível determinar o tempo de vida da emissão para todas as amostras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  e assim identificar as possíveis aplicações desse material.

Para a determinação do tempo de vida utilizamos um espectrofluorímetro ISS PC1 com uma lâmpada de Xenônio de 300W, na configuração esquematizada no lado esquerdo da Figura 3.6. Para a realização das medidas, as amostras foram excitadas por 2 min no comprimento de onda de excitação no qual as amostras apresentam maior emissão luminescente. Após a remoção da excitação, a luminescência do material foi monitorada utilizando apenas uma fotomultiplicadora.



**Figura 3. 6:** Esquema ilustrativo do aparato das medidas de tempo de vida.

## **4. Resultados e Discussões**

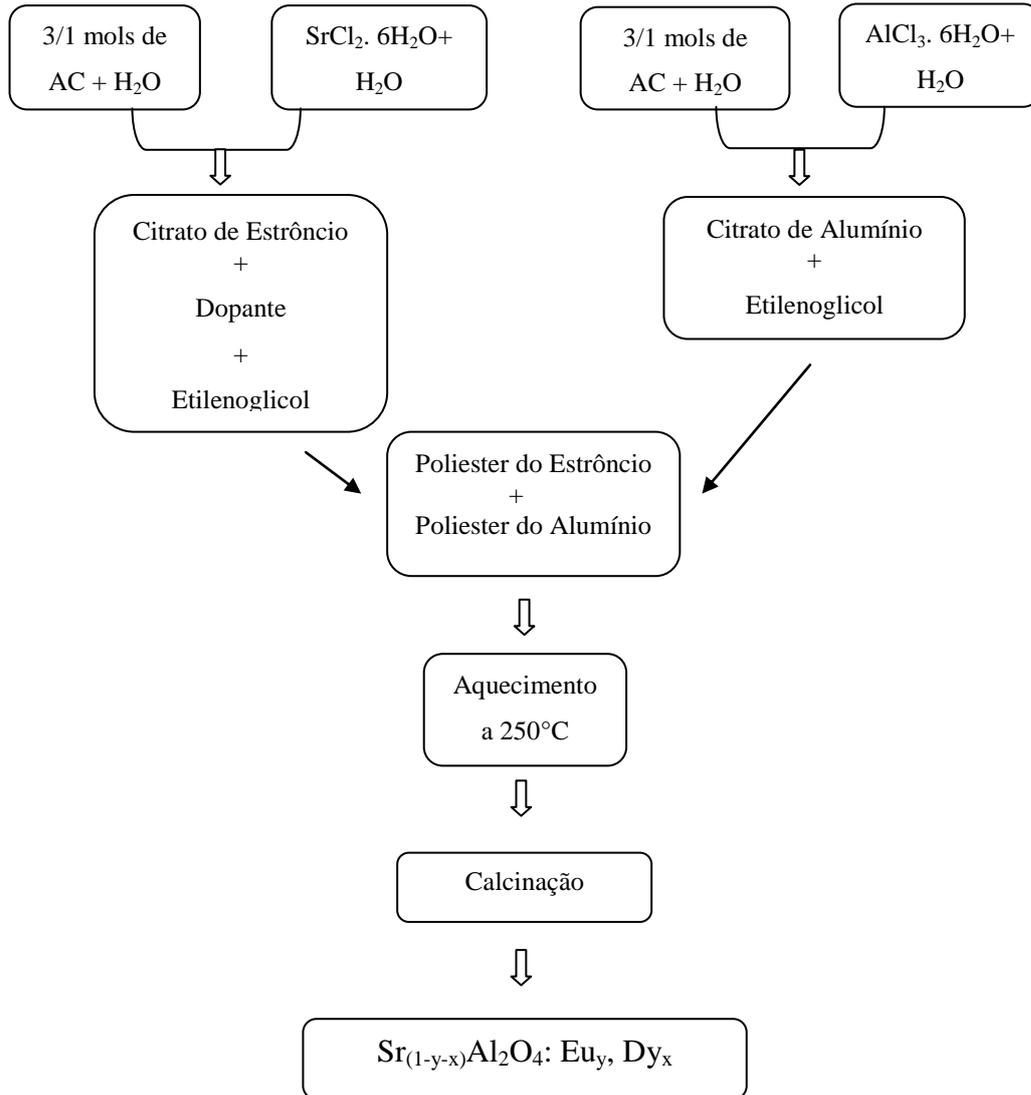
#### 4.1. Síntese

A síntese do pós de  $\text{Sr}_{(1-y-x)}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_y; \text{Dy}_x$  foi feita a partir do método dos precursores poliméricos, utilizando como precursores os reagentes que estão listados na Tabela 4.1. Os precursores foram pesados na proporção estequiométrica para a obtenção de nove concentrações distintas de Eu e Dy respectivamente: 0,01/0,01 mol%; 0,1/0,1 mol%; 0,5/0,5 mol%; 1/1 mol%; 2/2 mol%; 0,5/1 mol%; 1/0,5 mol%; 2/1 mol%.

**Tabela 4. 1:** Relação dos precursores utilizados na síntese dos pós de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Synth
Cloreto de estrôncio	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	Sigma - Aldrich
Cloreto de alumínio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Sigma - Aldrich
Nitrato de európio	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	99,99	Aldrich
Nitrato de disprósio	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,9	Aldrich

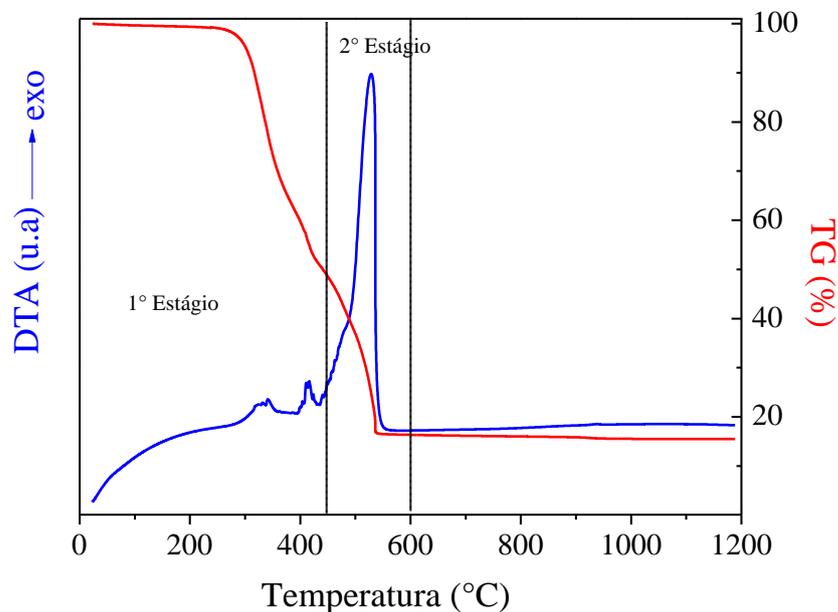
Inicialmente os precursores catiônicos foram misturados separadamente ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (~ 0,1 g/mol), na razão molar de 1:3 para o alumínio e estrôncio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado os dopantes a solução do estrôncio, posteriormente foi acrescentado o etilenoglicol (EG) em ambas as soluções, na razão em massa AC:EG = 3:2. Por fim as soluções foram misturadas, e após a completa homogeneização, a temperatura foi elevada para 250 °C para a retirada do excesso de água. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida sob agitação. Em seguida a solução foi pré-calcinada a 600 °C/5h a 2 °C/min, para promover a quebra da cadeia polimérica, seguida pela degradação em almofariz de ágata e posterior sinterização a laser em condições de processamento que serão discutidas mais a frente. Na Figura 4.1 apresentamos um fluxograma que resume o processo de obtenção do  $\text{Sr}_{(1-y-x)}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}_y; \text{Dy}_x$  pelo método dos precursores poliméricos.



**Figura 4. 1:** Fluxograma do processo de síntese do Sr<sub>(1-y-x)</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sub>y</sub>, Dy<sub>x</sub> pelo método dos precursores poliméricos.

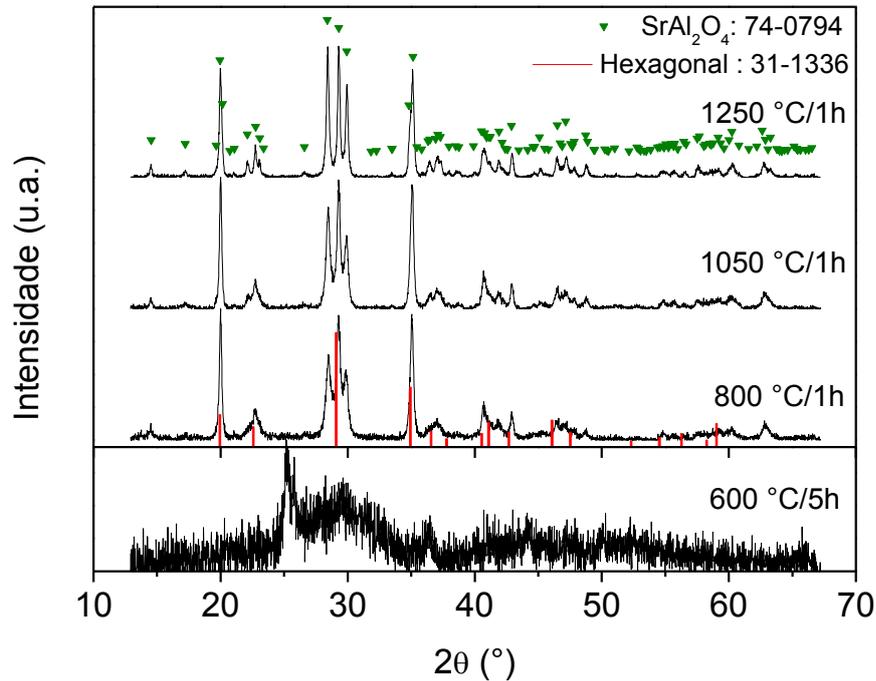
Para a determinação da temperatura de calcinação e dos eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG da solução precursora do Sr<sub>0,97</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,02 Eu; 0,01 Dy após secagem a 100 °C/24h (Figura 4.2). Na síntese pelo método dos precursores poliméricos <sup>[56,67]</sup> os eventos em temperaturas inferiores a aproximadamente 450 °C são dependentes principalmente dos precursores de partida, e estão relacionadas principalmente a reações de condensação e desidratação (endotérmicos, não observados aqui), e exotérmicos como reações de combustão e eliminação dos componentes orgânicos, todos eles acompanhados por uma perda considerável de massa. Entre 450 °C e 600 °C, comumente é observado apenas um evento exotérmico (como visto na Fig. 4.2). Este evento ocorre devido a reações de combustão e cristalização. Como consequência nesta faixa

de temperatura ocorre a formação da fase cristalina, que para nosso estudo é a informação mais relevante a ser analisada.



**Figura 4. 2:** Curvas de DTA e TG da resina precursora do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  após secagem a  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

Na Figura 4.3 apresentamos os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Sr}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4: 0,001\text{Eu}; 0,001\text{Dy}$  calcinados a diferentes temperaturas. Como pode ser visto o pó calcinado a  $600^\circ\text{C}$  por 5h apresenta uma estrutura bastante amorfa, caracterizado pela banda larga a baixos ângulos, com poucos picos cristalinos. Já os pós calcinados a  $800^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$  e  $1250^\circ\text{C}$  por 1h apresentam um comportamento cristalino com a coexistência das fases monoclinica e hexagonal do  $\text{Sr}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4: 0,001\text{Eu}; 0,001\text{Dy}$ . A coexistência das duas fases é um comportamento esperado e observado em vários trabalhos na Literatura. Como mencionado anteriormente, somente na fase monoclinica o aluminato de estrôncio apresenta a fosforescência de longa duração. A discussão a respeito destas duas estruturas, monoclinica e hexagonal, será apresentada nas seções seguintes. Neste momento a informação relevante que pode ser obtida combinando os resultados de DTA/TG (Fig. 4.2) e de difração de raios X (Fig. 4.3) é definirmos a temperatura de calcinação de  $600^\circ\text{C}$  com patamar de 5h para as composições estudadas.



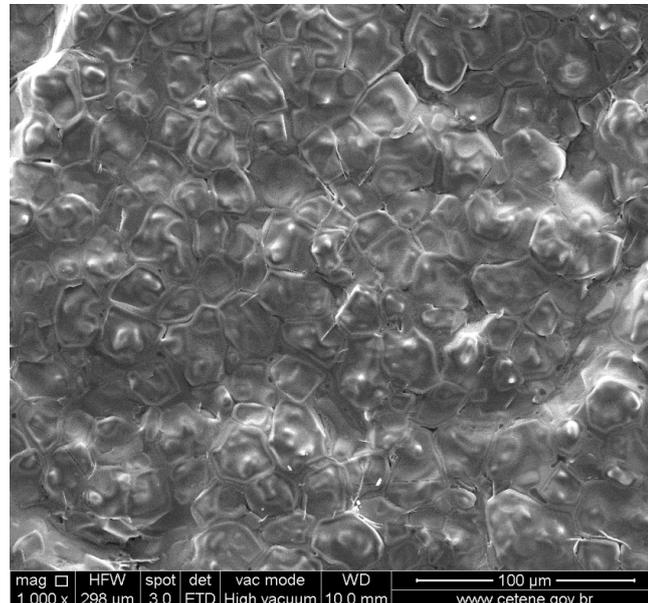
**Figura 4. 3:** Difratomogramas de raios X do pó de  $\text{Sr}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4$ : 0,001 Eu; 0,001 Dy em diferentes temperaturas e tempo de patamar no forno.

#### 4.2. Sinterização a laser

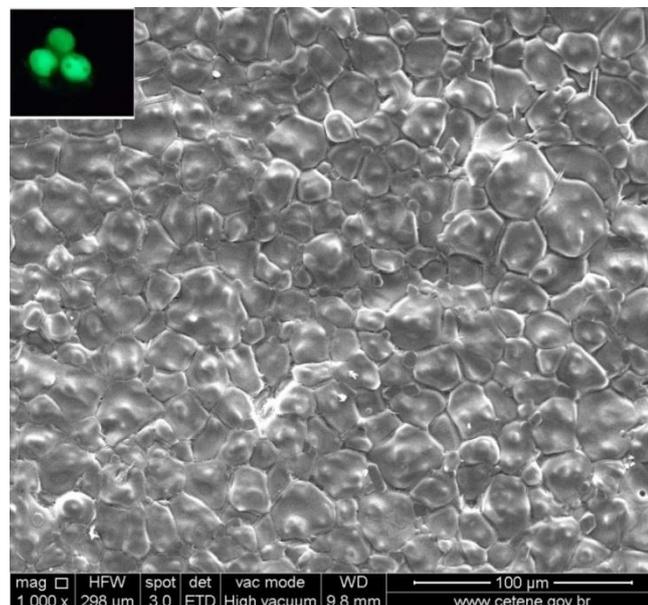
Para a sinterização a laser, os pós calcinados a 600°C por 5h foram misturados, em almofariz, a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) e conformados, por prensagem uniaxial a 90 (Kgf/cm<sup>2</sup>), em corpos cerâmicos cilíndricos de 6 mm de espessura e 1 mm de diâmetro. Após a prensagem foi realizado o processo de sinterização a laser, como descrito na seção 3.6.

Na Figura 4.4 são apresentadas imagens de MEV da superfície da cerâmica de  $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4$ : 0,02Eu, 0,01Dy sinterizada a 2,5W/mm<sup>2</sup>. É possível observar que nesta condição o processo de densificação da cerâmica não aconteceu por completo, e a cerâmica apresenta uma morfologia de grão disforme com a presença de trincas no centro (Fig. 4.4 a). Outro fato que pode ser constatado é a diferença de tamanho de grãos entre o centro e a borda da cerâmica, gerado pela perda de calor nas bordas, resultando assim em um menor tamanho de grãos na borda. No entanto, as amostras nessas condições quando irradiadas sob luz ultravioleta ou mesmo visível já apresentaram uma luminescência na cor verde (detalhe na Fig. 4.4 b), de alta intensidade e de longa duração a olho nu. Sendo este um indicio de que

ocorreu o processo de redução do európio. Diante destes aspectos, outros testes com diferentes condições de sinterização e objetivando melhores resultados foram propostos.



(a)

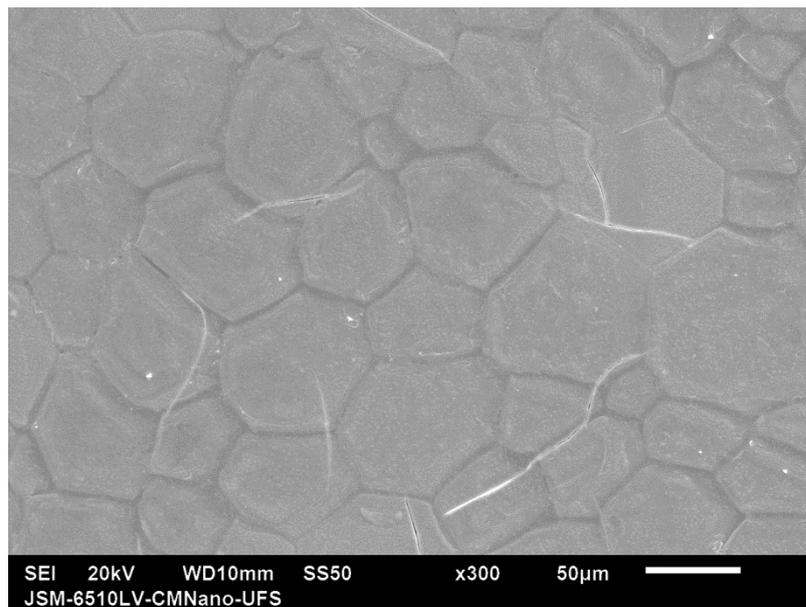


(b)

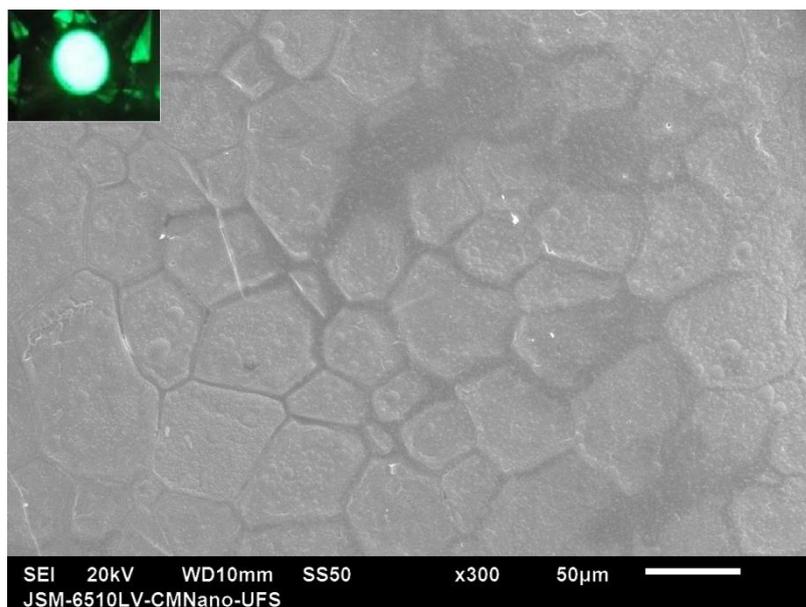
**Figura 4.4:** Microestrutura das cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$  sinterizadas a laser a potência de  $2,5 \text{ W/mm}^2$ . (a) centro; (b) borda.

O primeiro procedimento adotado foi aumentar a densidade de potencia utilizada variando a distância lente – amostra (resultando também numa redução do diâmetro do feixe laser incidente sobre a amostra) e também aumentando a intensidade do feixe incidente. Na Figura 4.5 são apresentadas imagens de MEV das regiões de centro (Fig. 4.5a) e borda (Fig.

4.5b). É fácil ver que problemas como trincas não foram eliminados, pelo contrário, aparentemente estão mais visíveis. Porém a microestrutura tornou-se bem mais definida, sem distinções entre centro e borda, havendo também um aumento da intensidade luminescente a olho nu. Variações no tempo de patamar não demonstraram influencia significativa na microestrutura e na luminescência a olho nu, portanto foi escolhido o menor tempo de patamar (1 segundo).



(a)

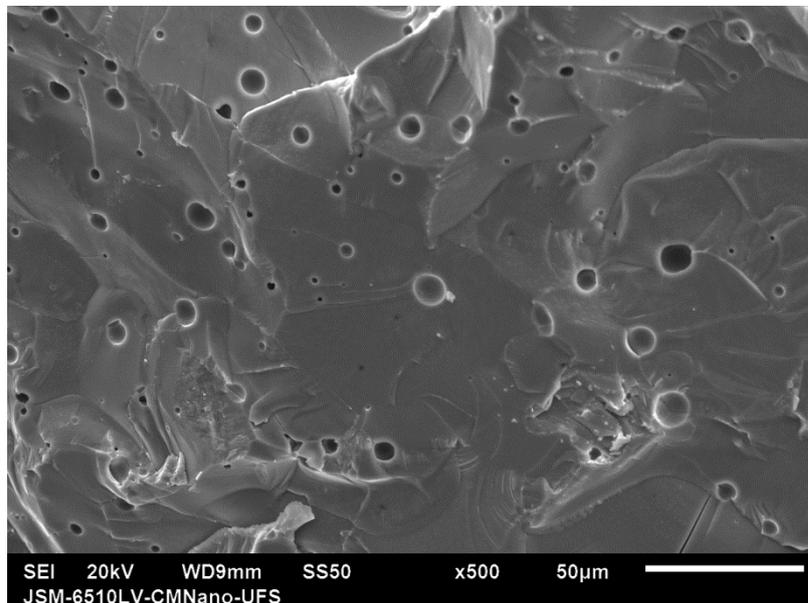


(b)

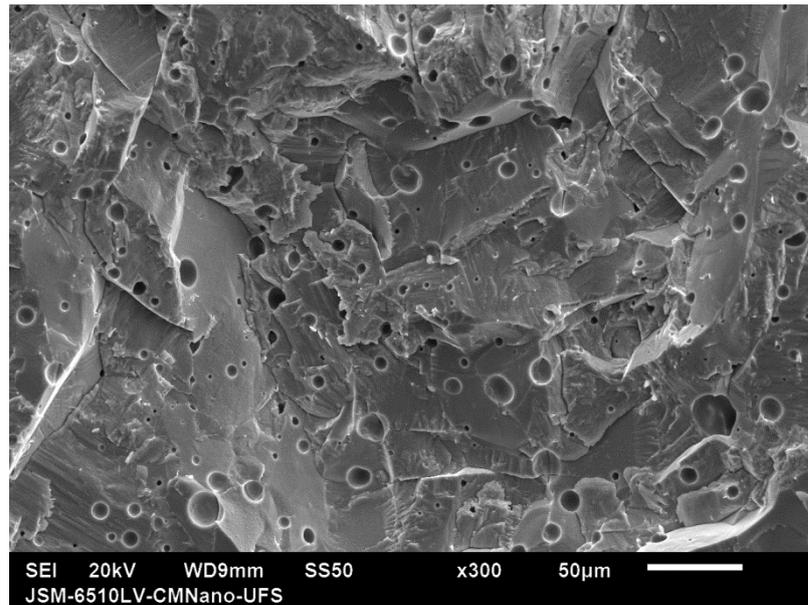
**Figura 4. 5:** Cerâmica sinterizada com elevada densidade de potência, (a) centro e (b) borda

Como a radiação laser possui uma penetração óptica de poucos microns sobre materiais óxidos, dessa forma a espessura da amostra se torna um parâmetro importante na sinterização. Portanto, outro parâmetro analisado foi a espessura das cerâmicas a verde (antes da sinterização). Esse parâmetro foi controlado realizando a pesagem do pó a ser prensado e mantendo a pressão de compactação do pó constante em 90 Kgf. Inicialmente foram utilizadas cerâmicas com massa de 0,0420 g que apresentaram espessuras em torno de 2 mm, porém os testes mostraram que estas cerâmicas não apresentavam boa densificação volumétrica e então foram testadas outras duas espessuras, de 1 mm (0,0250 g) e 0,7 mm (0,0170 g). Ambas apresentaram resultado semelhante, portanto foi adotado para a sequência do trabalho amostras com 0,0250 g e 1 mm de espessura.

Na Figura 4.6 são apresentadas as imagens de fratura das cerâmicas com 0,7 mm (Fig. 4.6a) e 1 mm (Fig. 4.6b). Como pode ser visto, em ambas as amostras houve incidência de poros internos que não são vistos superficialmente, e estão relacionados à velocidade do processamento e o aprisionamento de gases. Outros testes também foram realizados variando as condições de calcinação do pó, porém em todos os casos houve a incidência de poros internos. Portanto, decidiu-se utilizar o pó sem nenhum tipo de tratamento térmico após o processo de calcinação a 600 °C por 5h (ver Fluxograma, Fig.4.1).



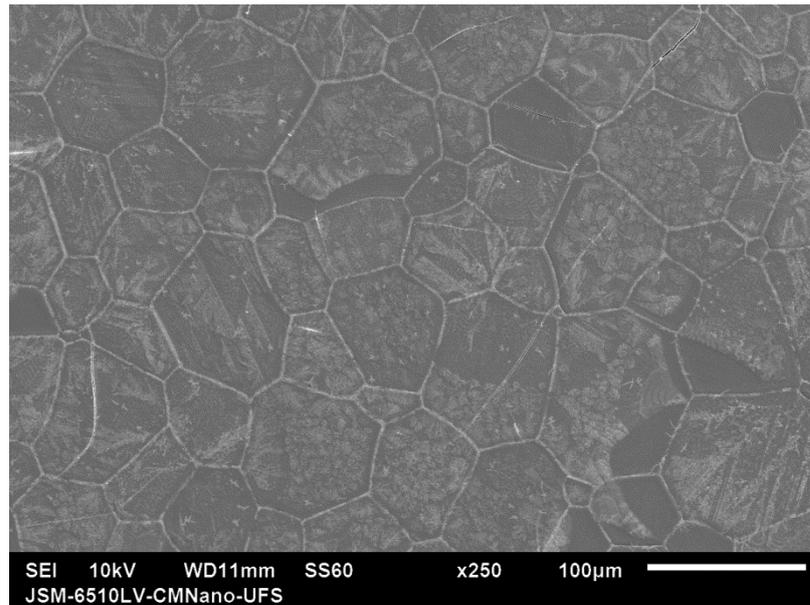
(a)



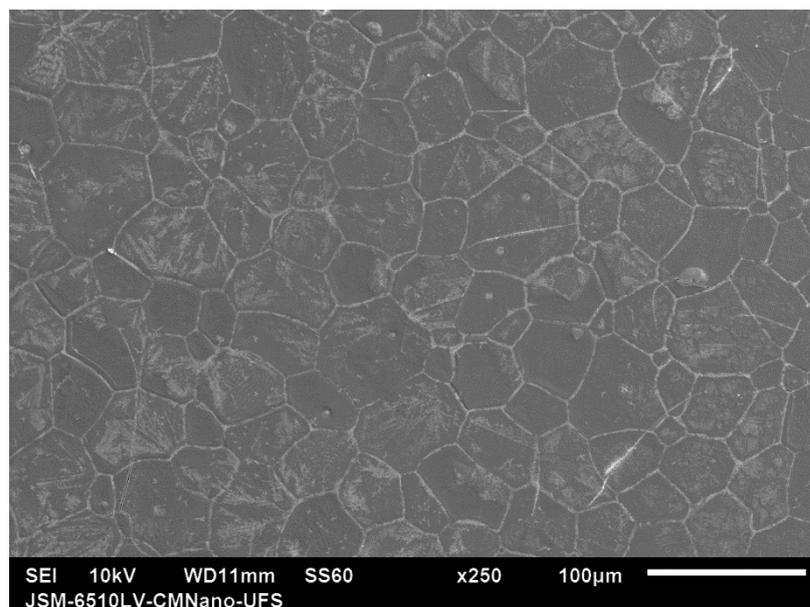
(b)

**Figura 4.6:** Cerâmicas de diferentes espessuras, (a) 0,7 mm e (b) 1 mm.

Um problema persistente observado durante o estudo foi a heterogeneidade entre centro e borda do corpo cerâmico. Neste caso a modificação adotada foi resultado conjunto de diversos trabalhos que vem sendo realizados em nosso grupo de pesquisa. Como melhor alternativa foi confeccionada uma base do mesmo material a ser sinterizado, com um rebaixo no centro suficiente para acondicionar a amostra, reduzindo consideravelmente o gradiente de temperatura na amostra. Esta simples mudança possibilitou a redução da potência utilizada para a sinterização, já que menos calor foi perdido para o meio externo, otimizando assim o processo de sinterização. Na Figura 4.7 são apresentadas as imagens de MEV do centro e da borda para a amostra SAED2\_1. Como pode ser visto, a cerâmica apresenta grãos e contornos bem definidos com uma boa homogeneidade microestrutural e de tamanho de grãos.



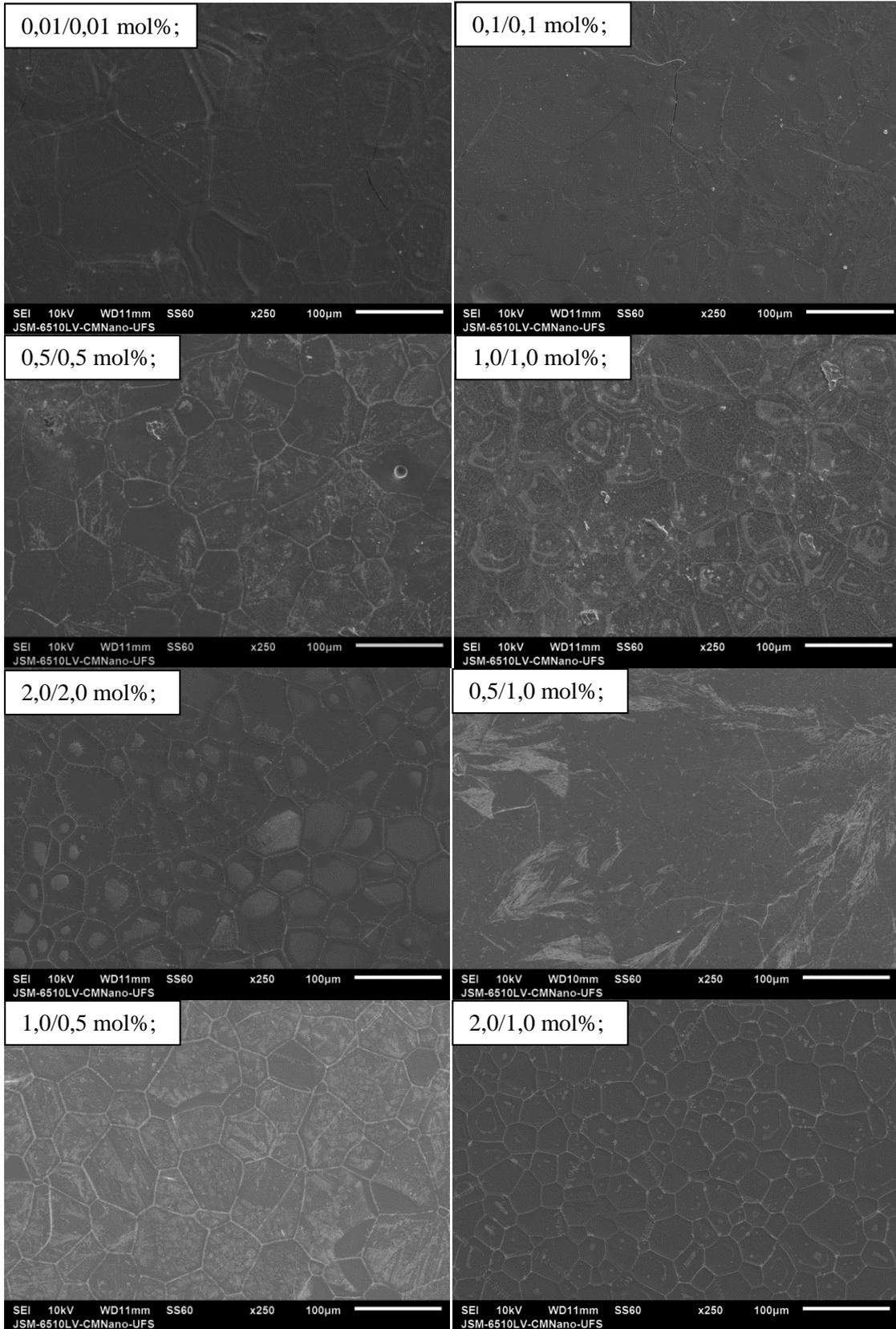
(a)



(b)

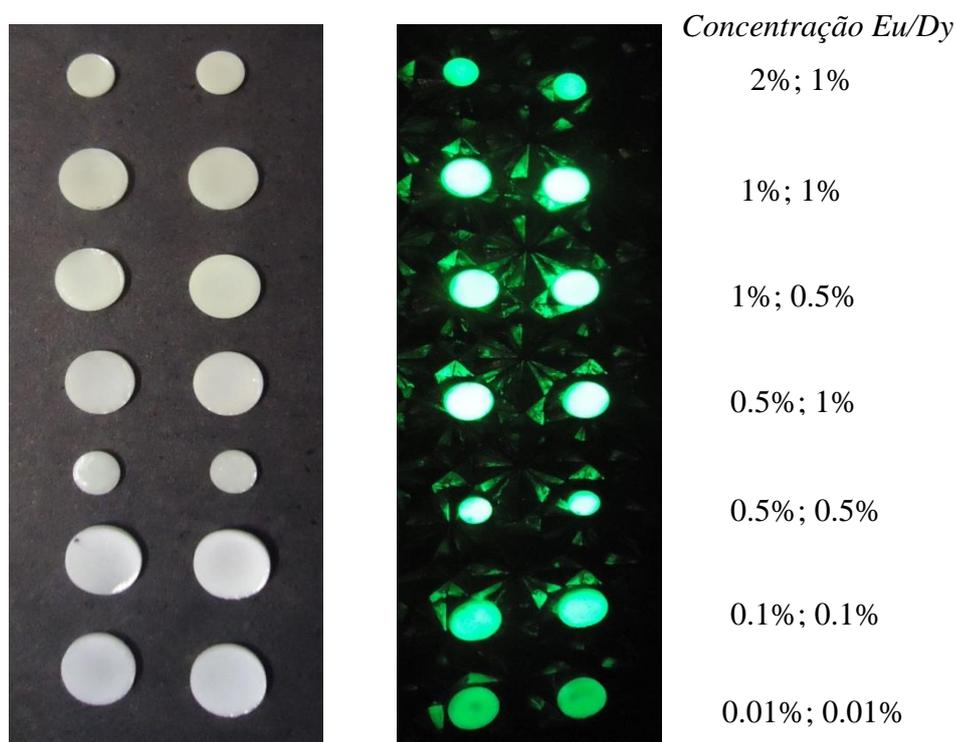
**Figura 4.7:** Imagens de microscopia da cerâmica sinterizada no “cadinho” do próprio material. (a) centro, (b) borda.

Baseando-se nas condições acima descritas, foram realizadas as sinterizações para as demais composições estudadas. Na Figura 4.8 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da região central da superfície dos corpos cerâmicos sinterizados. Como pode ser visto, em todas as composições, as cerâmicas apresentaram boa homogeneidade microestrutural.



**Figura 4. 8:** Imagens de MEV do centro da superfície das cerâmicas de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy sinterizadas a laser nas diversas concentrações estudadas. Em detalhe na figura estão as concentrações de Eu/Dy respectivamente.

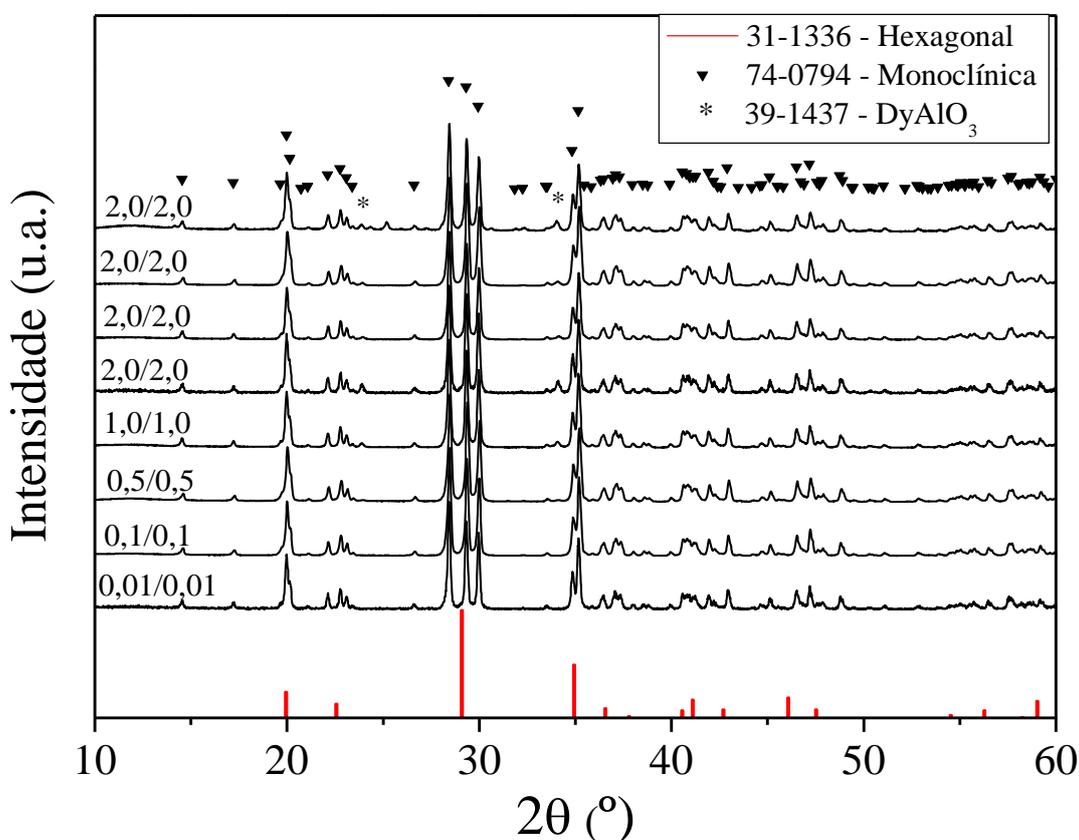
Na Figura 4.9 são mostradas fotos das cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$  sinterizadas a laser antes (esquerda) e após a irradiação por 1 min. com luz UV (direita). Facilmente pode-se observar a emissão na cor verde, característica da emissão do  $\text{Eu}^{2+}$ . É importante lembrar que em nosso trabalho não há utilização de atmosfera redutora, todo o processo é feito em atmosfera aberta, e a redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  é uma consequência das condições de processamento empregadas. Nesta mesma figura pode ser visto também que a intensidade luminosa aumenta com o aumento da concentração dos dopantes até 1 mol% de Eu e Dy e diminui para concentrações maiores.



**Figura 4. 9:** Cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$  sem iluminação UV (imagem da esquerda) e após cessada a iluminação UV (imagem da direita).

Na Figura 4.10 são apresentados os difratogramas de raios X para todas as composições estudadas e sinterizadas no laser. É possível constatar que para todas as amostras sinterizadas no laser aparentemente não mais ocorre a presença da fase hexagonal (discutiremos em detalhe na próxima seção), que pode estar ligado ao fato das altas temperaturas atingidas utilizando o laser. Também pode ser visto a presença de uma fase espúria que foi identificada como sendo aluminato de disprósio). Essa fase espúria aparece para todas as concentrações aqui produzidas acima de 0,1 mol % de Eu e Dy, mas à medida que a concentração dos dopantes diminui, os picos referentes às fases também diminuem. Alguns poucos trabalhos reportam o surgimento desta fase, dentre eles, Matsuzawa et al.

(1996) relatam a presença dessa fase quando os materiais são codopados com uma concentração de 5% ou mais. Cordoncillo et al. (2009), estudando o material dopado apenas com Eu, perceberam a formação dessa mesma fase quando a concentração atinge 7% de európio. Entretanto, é possível através do difratograma de raios X de alguns autores observar a presença do aluminato de disprósio mesmo quando o autor avaliou como fase única. Isto pode ser visto claramente no trabalho de Lin et al. (2000) cuja fase espúria se destaca quando o material dopado com 0,5% de európio e 1% de disprósio foi calcinado a 1200 °C.



**Figura 4.10:** Difratogramas de raios X das cerâmicas de SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu,Dy sinterizadas a laser. Os números acima de cada curva representam a concentração do dopante Eu e Dy em mol% respectivamente.

### 4.3. Análise estrutural do SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Nesta seção será discutida a existência ou não da fase hexagonal em nossas amostras. Para isso foram feitas análises considerando o parâmetro R de Henderson e Taylor <sup>[68]</sup>,

refinamento Rietveld dos padrões de DRX e Espectroscopia Raman. De acordo com Henderson e Taylor <sup>[68]</sup>, as intensidades relativas entre os picos principais podem identificar as proporções entre as fases cristalinas hexagonal e monoclinica de acordo com a relação:

$$M = \frac{\bar{2}11_{mon}}{220_{mon} + 102_{hex}}$$

em que  $M$  é o fator que estabelece a razão entre as estruturas monoclinica e hexagonal; o termo  $\bar{2}11_{mon}$  representa a intensidade do pico de DRX na posição  $28,40^\circ$  e o termo  $220_{mon} + 102_{hex}$  representa a intensidade do pico de DRX em  $29,31^\circ$ . De acordo com os autores, se somente a fase monoclinica estiver presente, o valor de  $M$  deverá ser  $\sim 1,09$ , enquanto que a medida que  $M$  se distânciava para valores menores que  $1,09$ , haverá um aumento na quantidade da fase hexagonal. Na Tabela 4.2 é apresentado o parâmetro  $M$  calculado a partir dos difratogramas da Figura 4.10. De acordo com o valor calculado as concentrações de (Eu/Dy) 1,0/0,5 sinterizadas a laser e 0,1/0,1 sinterizada em forno elétrico (indicada na Tabela com \*) apresentam além da fase monoclinica, um pouco da fase Hexagonal. Já as amostras com concentração de dopante (Eu/Dy) de 0,1/0,1, 0,5/0,5, 1,0/1,0, 2,0/2,0 e 0,5/1,0 apresentam valor de  $M \sim 1,09$  possuem somente a fase monoclinica. As demais amostras (0,01/0,01 e 2,0/1,0) possuem  $M > 1,09$ , sendo estes valores não previsto pela aproximação de Henderson e Taylor.

**Tabela 4. 2:** Parâmetro R para as mostras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy. \*Cerâmica sinterizada convencionalmente a  $1250^\circ\text{C}$  por 1h.

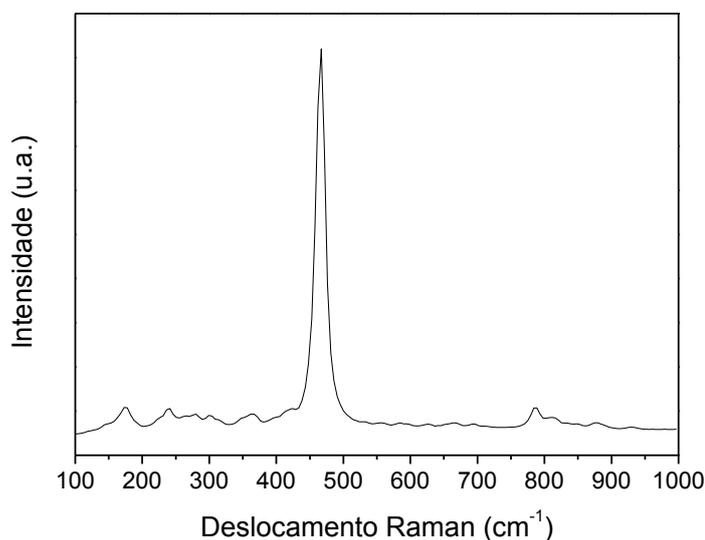
Concentração Eu/Dy (mol%)	R
0,01/0,01	1,21
0,1/0,1	1,11
0,5/0,5%	1,08
1,0/1,0	1,11
2,0/2,0	1,08
0,5/1,0	1,12
1,0/0,5	1,05
2,0/1,0	1,16
*0,1/0,1	0,99

Para quantificar a proporção das fases também se utilizou o refinamento Rietveld do difratograma da cerâmica de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy na concentração de 0,1 mol% de Eu e Dy que de acordo com o DRX apresenta fase única.

Na Figura 4.11 é apresentado o difratograma de raios X da cerâmica sinterizada a laser. Neste gráfico, os pontos indicam os dados experimentais, a linha vermelha o

difratograma calculado e a diferença em verde. Como pode ser visto no DRX foi detectada apenas a fase monoclinica o que corrobora com os resultados de espectroscopia Raman que apresenta indícios de que só a fase monoclinica está presente no material, apesar de ter tentado simular a fase hexagonal, mas a simulação piorou.

A fim de complementar o refinamento Rietveld em relação a coexistência das fases, nós utilizamos a técnica de espectroscopia Raman. Nenhum estudo da espectroscopia Raman de compostos  $AB_2O_4$  tem sido relatado até agora, nem para a fase monoclinica como também para hexagonal. Nós faremos uma ideia geral do espectro Raman apresentado na Figura 4.12, devido a tratar-se de uma interpretação complicada pelo grande número de modos esperados a partir do grande tamanho da célula unitária.



**Figura 4. 12:** Espectro Raman do  $SrAl_2O_4$ : 0,5% Eu, 1% Dy.

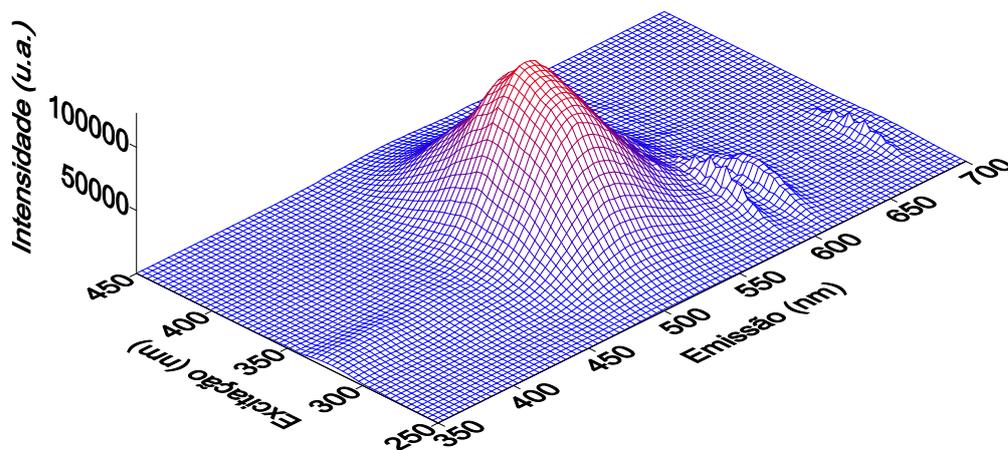
De acordo com a literatura a banda mais intensa em  $465\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibração de flexão do ângulo O-Al-O , já os modos de frequências superiores a  $600\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a vibrações de alongamento do Al-O

#### 4.4. Caracterização Óptica

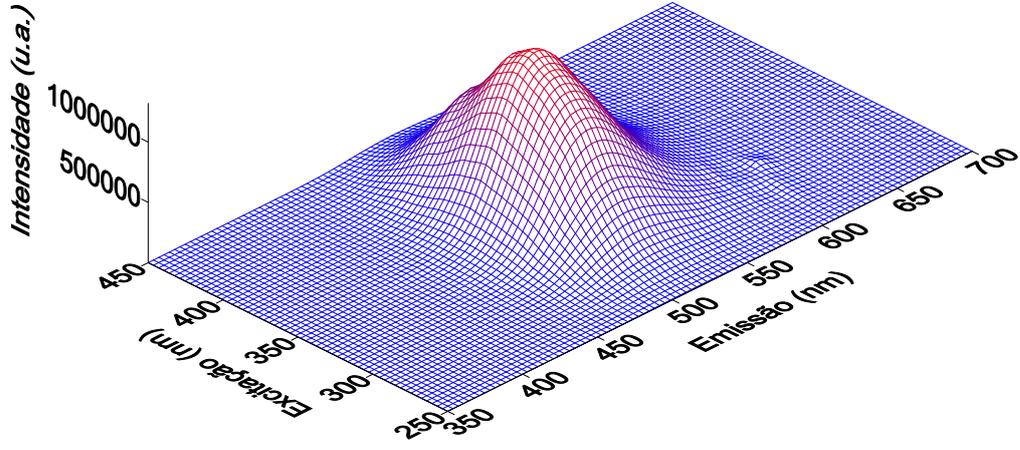
A caracterização óptica foi realizada nas cerâmicas sinterizadas Como mencionado anteriormente, os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro com uma lâmpada de Xenônio de 450 W com monocromadores de

excitação e emissão com grade dupla. A partir destas medidas foi possível montar um gráfico tridimensional de Emissão versus Excitação versus Intensidade luminescente para as amostras sinterizadas a laser que estão apresentados na Figura 4.10. Onde se pode observar uma banda larga centrada em 512 nm para todas as amostras, o que indica a incorporação do íon Eu na forma reduzida ( $\text{Eu}^{2+}$ ) na matriz  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  um fato inovador, já que não houve durante o processo de síntese e sinterização a utilização de atmosfera redutora como relatado na literatura. O que mostra que o processo de sinterização a laser é eficiente tanto na obtenção da fase monoclinica, pois a propriedade de luminescência segundo a literatura só é apresentada nessa fase bem como na redução do  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta banda larga já foi observada por outros pesquisadores<sup>[35,36,37,7]</sup> e está associada à transição  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  do íon  $\text{Eu}^{2+}$ .

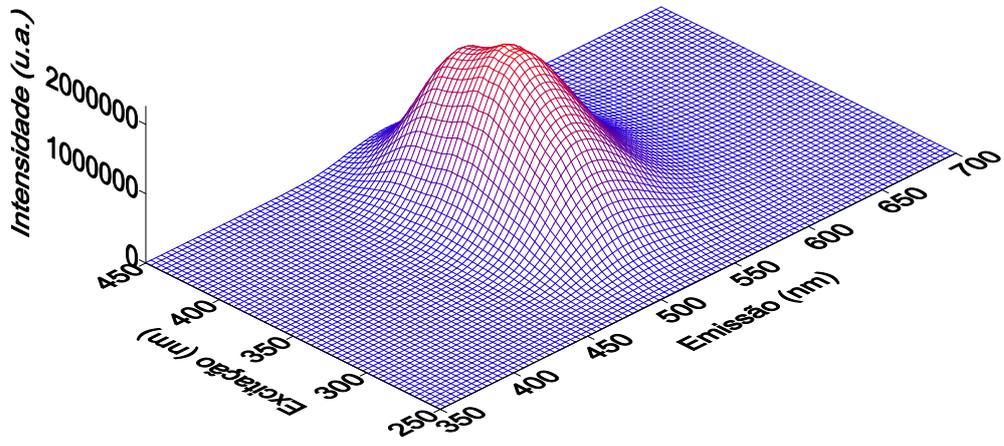
(a)



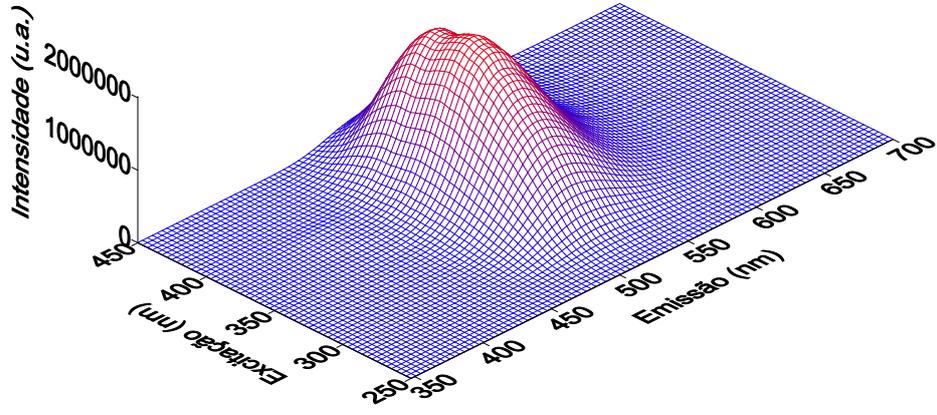
(b)



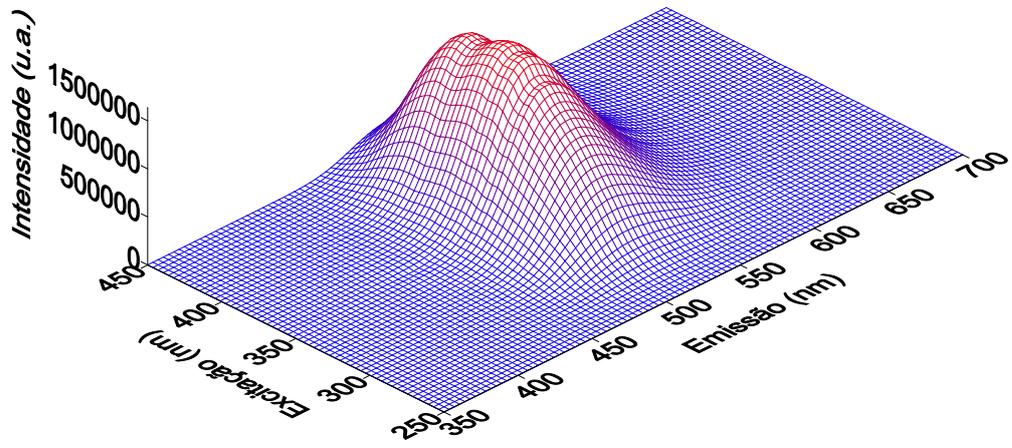
(c)



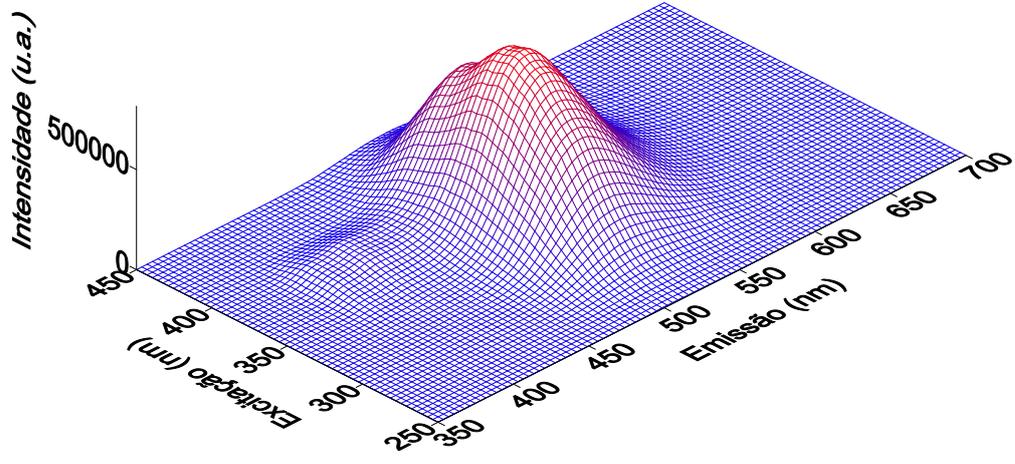
(d)



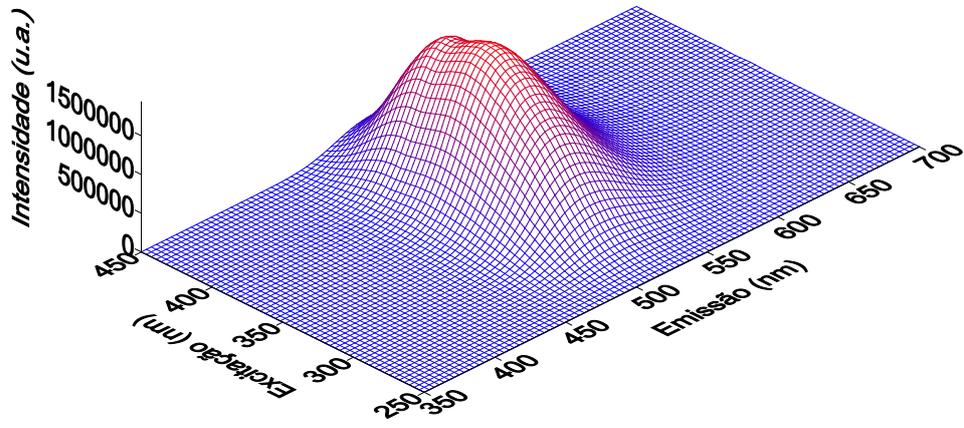
(e)



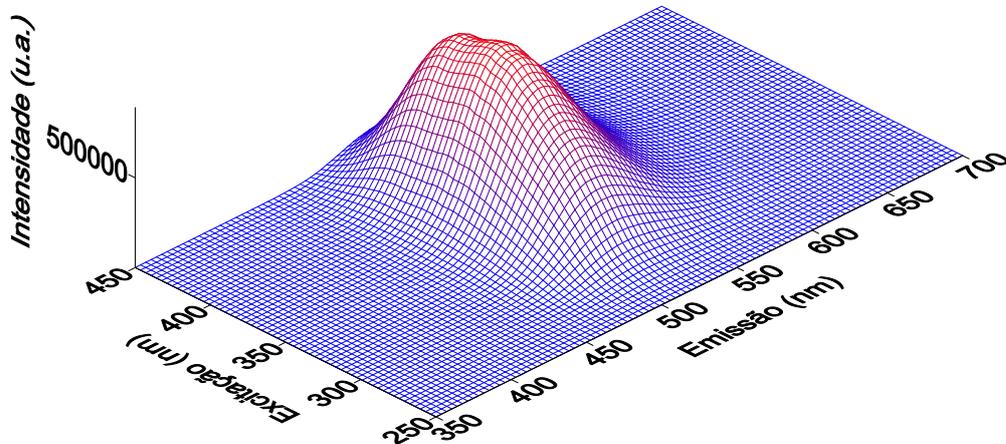
(f)



(g)



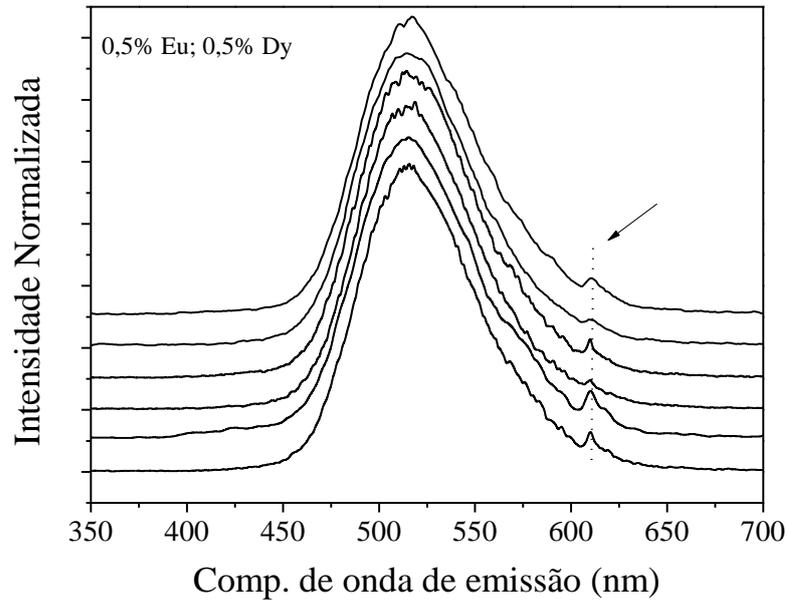
(h)



**Figura 4. 6:** Espectros de excitação/emissão das amostras sinterizadas a laser; (a) 0,01% Eu, 0,01% Dy; (b) 0,1% Eu, 0,1% Dy, (c) 0,5% Eu, 0,5% Dy; (d) 1% Eu, 1% Dy; (e) 2% Eu, 2% Dy; (f) 0,5% Eu, 1% Dy; (g) 1% Eu, 0,5% Dy; (h) 2% Eu, 1% Dy.

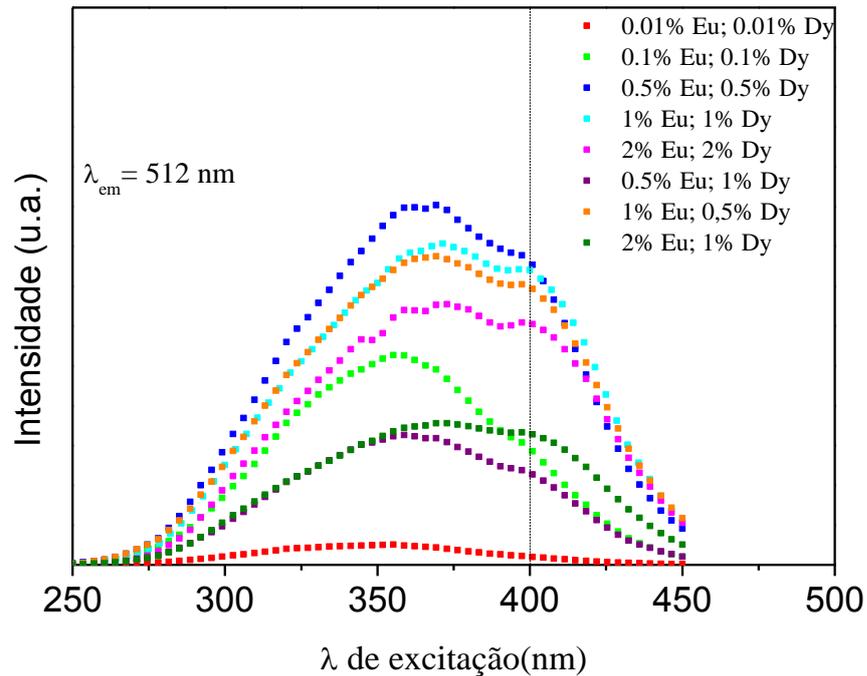
O espectro largo da emissão deve-se ao fato de que o estado eletrônico  $d_{n\bar{o}}$  possui uma “blindagem” como a que acontece para os níveis  $f$ , o que o torna mais suscetível ao campo cristalino dos átomos vizinhos.

È possível observar nos espectros 3D para as concentrações de 0,01/0,01 mol% e 0,1/0,1 mol% a presença de picos menos intensos que estão associados às transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , mostrando que nem todo o  $\text{Eu}^{3+}$  foi reduzido como já foi verificado por Clabau<sup>[7]</sup>. O fato de nos espectros 3D das outras concentrações de dopantes não apresentarem esses picos não significa que para as outras concentrações ocorreu a redução de todo o  $\text{Eu}^{3+}$ , o que ocorre é que como a intensidade da emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  é alta e acaba mascarando a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ . Para melhor verificarmos que para as outras concentrações há a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  estão apresentados na Figura 4.11 os espectros em 265 nm que é comprimento de onda de excitação em que ocorre a emissão mais intensa (610 nm) para as seguintes concentrações: 0,5/0,5 mol%; 1/1 mol%; 2/2 mol%; 0,5/1 mol%; 1/0,5 mol%; 2/1 mol%.



**Figura 4.7:** Espectro de emissão das cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy com excitação em 265 nm.

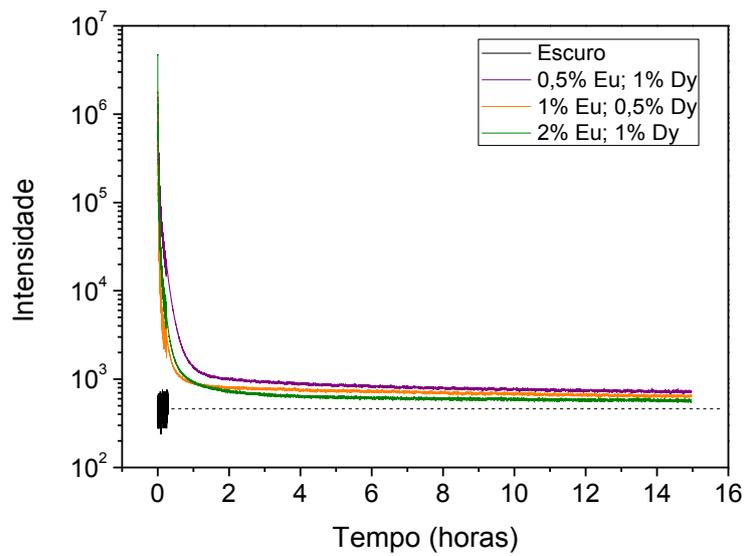
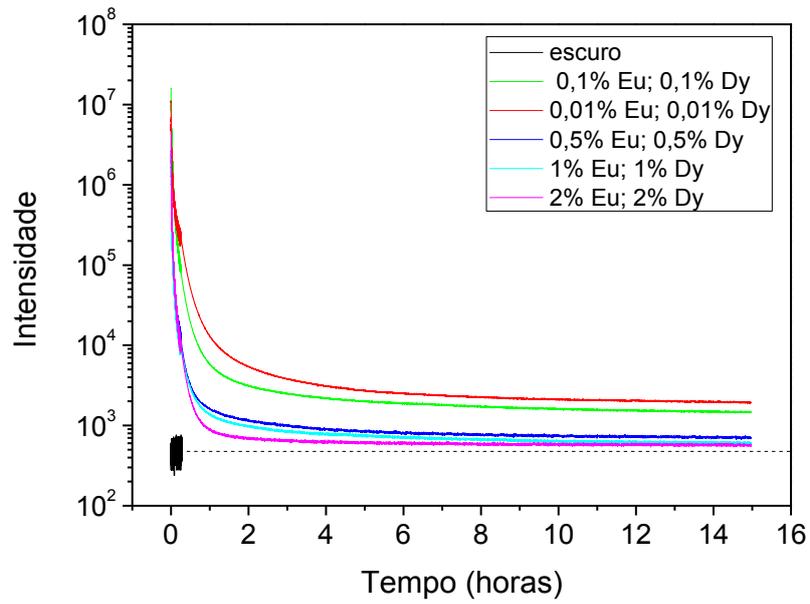
Na Figura 4.12 apresentamos um “corte” no espectro 3D na emissão máxima (512 nm), em que é possível perceber dois máximos de excitação a 370 nm, exceto para as amostras com 0,01/0,01 mol% e 0,1/0,1 mol% que apresentam excitação máxima em 350 nm, e o outro máximo a 400 nm. É possível observar também que excitando o material em comprimentos de onda acima de 400nm, ou seja, na região do visível, ainda há emissão em 512 nm indicando assim que a luz visível é capaz de excitar o material, corroborando com os resultados encontrados na literatura e confirmando a eficiência do processo de sinterização para a produção de cerâmicas fosforescentes de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ .



**Figura 4. 8:** Espectro de excitação das cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  sinterizadas a laser com emissão em 512 nm.

A fosforescência das amostras de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  é uma fosforescência de longa duração, e deve-se, provavelmente, a incorporação do íon  $\text{Dy}^{3+}$  a matriz, criando na banda proibida níveis termicamente ativados mais profundos e aumenta o número de elétrons armadilhados. Mesmo com todas os estudos existentes dos pesquisadores, ainda não está claro o papel do codopante  $\text{Dy}^{3+}$  na melhora da fosforescência do  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Eu}^{2+}$ .

Na figura 4.13 apresentamos as medidas de decaimento fosforescentes para todas as amostras sinterizadas a laser, excitadas com luz UV no comprimento de onda de excitação que apresenta maior emissão. Podemos observar que a intensidade luminosa da emissão decai aproximadamente a zero após cerca de 15 horas de medida, exceto para as concentrações de 0,01/0,01 mol% e 0,1/0,1 mol% em que as curvas sugerem que levariam mais tempo para decair até aproximadamente zero. Durante a análise dos resultados foram feitos ajuste teóricos das curvas, supondo decaimentos exponenciais com a soma de até três exponenciais, mas não foi obtido sucesso no ajuste, sugerindo assim que o mecanismo de decaimento não obedece a um decaimento exponencial.



**Figura 4. 9:** Curvas de decaimento luminescentes das cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  sinterizadas a laser.

## **5. Conclusões**

Neste trabalho definimos uma rota de síntese de pós de aluminato de estrôncio dopado com európio e co-dopado com disprósio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy) em diferentes composições, baseada no método dos precursores poliméricos. Observamos pelos resultados de DTA/TG, que entre 450°C e 600°C acontece um evento exotérmico que geralmente é associado a reações de combustão e cristalização. Os pós calcinados a 600°C, a 800°C e a 1050°C não apresentam fase única, porém após a sinterização a 1250°C/1h a composição de  $\text{Sr}_{0,998}\text{Al}_2\text{O}_4$ : 0,001 Eu; 0,001 Dy a fase única foi obtida. Os corpos cerâmicos, de todas as composições, sinterizados a laser apresentam a fase desejada (JCPDF – 74-0794), mas as composições acima de 0,1 mol% apresentam fase secundária (JCPDF – 39-1437) que já vem sendo relatado na literatura.

Durante o processo de sinterização a laser verificamos que a condição de potência de 2,5 W/mm<sup>2</sup> por 30s não foi suficiente para a completa densificação da cerâmica, a cerâmica apresenta grão disforme com presença de trincas e diferença de tamanho dos grãos entre o centro e a borda devido ao gradiente de temperatura entre essas regiões. Apesar da microestrutura da cerâmica não está boa, sob irradiação UV ou luz visível, a amostra apresenta luminescência no verde, sendo um indicio de que ocorreu a formação da fase monoclinica e redução do európio.

As cerâmicas com elevada densidade de potência apresentam uma microestrutura bem mais definida, sem distinções entre o centro e a borda e um aumento da intensidade luminescente a olho nu. Apesar das amostras apresentarem uma boa microestrutura superficial, em todas as composições ocorreu a incidência de poros internos que estão relacionados a velocidade do processamento e ao aprisionamento de gases. As cerâmicas sinterizadas com a base feita do mesmo material e com um rebaixo no centro apresentam grãos e contornos bem definidos e uma boa homogeneidade microestrutural e de tamanho de grão, devido a considerável redução da perda de calor com o meio externo, otimizando assim o processo de sinterização a laser.

As cerâmicas sinterizadas a laser apresentam uma boa intensidade luminosa e com longo tempo de percepção a “olho nu”. Quanto ao coeficiente R que determina a relação entre as fases monoclinica e hexagonal proposto por Henderson e Taylor, obtivemos  $R < 1,09$  para as concentrações de (Eu/Dy) 1,0/0,5 sinterizada a laser e 0,1/01 sinterizada em forno elétrico, indicando que além da fase monoclinica as amostras apresentam um pouco da fase hexagonal. As amostras com concentrações de dopante (Eu/Dy) de 0,1/0,1; 0,5/0,5; 1,0/1,0; 2,0/2,0; e 0,5/1,0 apresentam valor de  $R \sim 1,09$  possuindo somente a fase monoclinica. As demais

concentrações (0,01/0,01 e 2,0/1,0) possuem  $R > 1,09$  valor este, não previsto pela aproximação de Henderson e Taylor.

As cerâmicas sinterizadas a laser também apresenta uma banda larga de emissão centrada em 512 nm e excitação em 370 nm que estão de acordo com os resultados presentes na literatura. Outro fato importante é que mesmo com excitação na região do espectro eletromagnético visível ocorre fosforescência em 512 nm (verde), o que nos leva a concluir que a luz visível é capaz de excitar o nosso material e provocar fosforescência. As medidas de decaimento fosforescente chegam a zero após cerca de 15 horas de medida, exceto para as concentrações de 0,01/0,01 mol% e 0,1/0,1 mol% que sugerem que levariam mais tempo para decair até aproximadamente zero. Os ajustes teóricos das curvas supondo decaimentos exponenciais com a soma de até quatro exponenciais não obtiveram êxito, indicando que o mecanismo de decaimento não obedece a um decaimento exponencial.

Dessa forma, podemos concluir que o processo de sinterização a laser se mostrou eficiente na obtenção de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  com alta intensidade fosforescente e fase monoclinica.

## **6.Perspectivas**

- Durante a síntese serão abordados pontos como: variação do pH da solução e concentração dos dopantes de modo a aumentar a densidade relativa e a intensidade fosforescente das amostras;
- Variar o diâmetro do feixe laser incidente sobre a amostra de modo a aumentar a densidade e o gradiente de temperatura entre o centro e a borda do corpo cerâmico;
- Realizar refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser e convencionalmente para verificação e determinação da concentração das fases monoclinica e hexagonal.
- Caracterização óptica das cerâmicas sob diferentes condições de sinterização e com diferentes concentrações de dopante;
- O estudo dos defeitos gerados durante a sinterização, como formação do  $\text{Eu}^{2+}$ , serão estudados com o auxílio das técnicas de Termoluminescência e Espectroscopia de absorção de raios X.

## Referências

- 
- 1H. WINNISCHOFER, *Simulação de Monte Carlo no Ensino de Luminescência e Cinética de Decaimento de Estados Excitados*, Química Nova, Vol. 33, 225-228, 2010.
- 2 C. M. Abreu, *Mecanismos De Emissão Fosforescente do Composto CdSiO<sub>3</sub>*, dissertação de mestrado, NPGFI – UFS, São Cristóvão, 2010.
- 3C. RONDA, A. SRIVASTAVA, *Luminescence Science and Display Materials.*, 2006, Vol. 15, 55-57.
- 4J. WANG, Q. Su, S. WANG, *Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, Vol. 66, 1171-1176.
- 5M. KOWATARI, *The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays*, Journal of Nuclear Science and Technology, 2002, , Vol. 39, 1251–1259.
6. C. SANTOS, *Influência das Fases Hexagonal e Monoclínica do SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nas Propriedades Ópticas de Nanopós Dopados Com Dy e Eu*, dissertação de mestrado, NPGFI – UFS, São Cristóvão, 2012.
- 7F. CLABAU, *Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu<sup>2+</sup> -Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Codopants Dy<sup>3+</sup> and B<sup>3+</sup>*, Chemistry of Materials, 2005, Vol. 17, 3904-3912.
- 8B. G. ZHANG, *Photoluminescence of (Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) co-doped silicate long lasting phosphors*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005, Vols. 144-147, pp. 861-863.
9. J. KUANG, Y. LIU, B. LEI, *Effect of RE<sup>3+</sup> as a co-dopant in long-lasting phosphorescence CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> (RE = Y, La, Gd, Lu)*, Journal of Luminescence, 2006, Vol. 118, pp. 33-38.
- 10J. X. WANG, D. JIA, M. W. YEN, *Mn<sup>2+</sup> activated green, yellow, and red long persistent phosphors*, 2003, Journal of Luminescence, Vols. 102-103, 34-37.
- 11Y. WANG, Z. WANG, P. ZHANG, Z. HONG, X. FAN, G. QIAN, *Preparation of Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup> co-activated CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-based phosphor and its optical properties*. 2004, Materials Letters, Vol. 58, 3308-3311.
- 12P. ESCRIBANO, M. MARCHAL, M. L. SANJUÁN, P. ALONSO-GUTIÉRREZ, B. JULIÁN, E. CORDONCILLO, *Low-temperature synthesis of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, 2005, 1978-1987.

- 
- 13Y. LU, Y. LI, Y. XIONG, D. WANG, Q. YIN, *SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors derived from a new sol-gel route*, *Microelectronics Journal*, 2004, Vol. 35, pp. 379–382.
- 14X. FAN, M. WANG, Y. YU, Q. WU, *Crystallization process of MgSiO<sub>3</sub> gel and influence of crystallization on luminescence of Eu<sup>3+</sup> ions*, *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, Vol. 57, 1259-1262.
- 15S. M. SILVA, *Sinterização a laser e caracterização elétrica de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>:La*, dissertação de mestrado, NPGFI – UFS, São Cristóvão, 2010.
16. R. S. SILVA, *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (0 ≤ X ≤ 0,30) sinterizadas a laser*. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006. Tese de Doutorado.
- 17 R. S. SILVA, A. C. HERNANDES, *Laser sintering of BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained from nanometric powders*, 2006, *Mater Science Forum*, Vols. 514-516, pp. 1216-1220.
- 18 Z. S. MACEDO, R.S. SILVA, M. E. G. VALERIO, *Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices*, 20004, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, 1076–1081.
- 19Z. S. MACEDO, *Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003. Tese de Doutorado.
- 20 G. BLASSE, B. GRABMAIER, *Luminescent Materials*, Berlin, Springer-Verlag, 1994.
- 21S. W. S. MCKEEVER, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge, Cambridge University Press, 1985.
- 22D. B. Bem, *Thermal, Structural and Luminescent Properties of Long After-Glow MA<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (M: Sr, Ba) Phosphors*. Department of Physics, Faculty of Natural and Agricultural Sciences. Republic of South Africa, 2010. PhD thesis.
- 23 A. ABRÃO, *Química e Tecnologias das Terras Raras*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
- 24N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemistry of the Elements*. New York, Elsevier, 1997.
- 25G. B. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York . London . Sydney, John Wiley & Sons, 1965.
- 26SHRIVER &. ATKINS, *Química Inorgânica*. 4ª edição. Porto Alegre : Bookman, 2008.
- 27 P. Atkins, *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre : Bookman, 2001.

- 
- 28E.E.S. TEOTÔNIO, *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonados de terras raras com ligantes amidas*, tese de doutorado, Instituto de Química da USP, 2004.
- 29M. A. F. MONTEIRO, *Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini*, dissertação de mestrado, Instituto de Química da USP, 2005.
- 30G. VICENTINI, *Produção e Aplicações de Terras Raras*, São Paulo, 1990.
- 31R. M. GERMAN, *Sintering: Theory and Practice*, New York, John Wiley & Sons, (1996).
- 32S. J. L. KANG, *Sintering, densification, grain growth & microstructure*, Oxford, Elsevier, 2005.
- 33A.C. OREA, *Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a laser, e suas aplicações ao processamento de materiais*, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, (1994)
- 34E. ANTONELLI, *Deposição de nanopartículas de  $Ba(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$  pela técnica de eletroforese para fabricação de filmes espessos ferroelétricos*, Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2008).
- 35 T. MATSUZAWA, T. AOKI, N. TAKEUCHI, Y. MURAYAMA, *A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,  $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$* , J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, 2670 – 2673..
- 36 H. Lange, *Luminescent Europium Activated Strontium Aluminate*, U S. Patent nº. 3 294 699,(1966).
- 37G. BLASSE, A. BRILL, *Fluorescence of  $Eu^{2+}$  active alkaline – earth aluminates*, Philips Res. Rep., Vol. 23, 201, 1968.
- 38T. AITASALO, J. HÖLSÄ, H. JUNGNER, M. LASTUSAARI, J. NIITTYKOSKI, M. PARKKINEN, R. VALTONEN,  *$Eu^{2+}$  doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes*, Opt. Mater., Vol. 26, 113 - 116, (2004).
- 40R. CHEN, Y. WANG, Y. HU, Z. HU, C. LIU, *Modification on luminescent properties of  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  phosphor by  $Yb^{3+}$  ions doping*, J. Lumin., Vol. 128, 1180, 2008.
- 41T. PENG, H. YANG, X. PU, B. HU, Z. JIANG, C. YAN, *Combustion synthesis and photoluminescence of  $SrAl_2O_4: Eu, Dy$  phosphors nanoparticles*, Mater. Lett., Vol. 58, 352 - 356, (2004)

- 
- 42 Z. QUI, Y. ZHOU, M. LU, A. ZHANG, Q. MA, *Combustion synthesis of long-persistent luminescent  $MA_2O_4:Eu^{2+}, R^{3+}$  ( $M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd$  and  $La$ ) nanoparticles and luminescence mechanism research*, Acta Mater., Vol. 55, 2615 - 2620, (2007).
- 43C. ZHAO, D. CHEN, *Synthesis of  $CaAl_2O_4:Eu, Nd$  long persistent phosphor by combustion processes and its optical properties* Mater. Lett., 61: 3673, (2007).
- 44J. GENG, Z. WU, *Synthesis of long afterglow  $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$  phosphors through microwave route*, J. Mater. Synth. Proces., Vol. 10, 245 - 248, 2002.
- 45Aitasalo, T. Hölsä, J. Jungner, H. Lastusaari, M. Niittykoski, *Sol – gel processed  $Eu^{2+}$  - doped alkaline earth aluminates*,. J. Alloy. Compd, Vol.341, 2002, 76 – 78.
- 46I. C. CHEN, T.M. CHEN, *Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of  $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$  phosphors*, J. Mater. Res., Vol. 16: 644, 2001.
- 47T. PENG, L. HUAJUN, H. YANH, C. YAN, *Synthesis of  $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$  phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties*. Mater. Chem. Phys., Vol. 85: 68 - 72, (2004).
- 48 Tang, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Huang, C. Lin, Y. J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20: 2129, (2000).
- 49R. AROZ, V. LENNIKOV , R. CASES, M. L. SANJUÁN, G. F. F. E. MUNOZ , *Laser synthesis and luminescence properties of  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  phosphors*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32, 2012,4363–4369.
- 50S. ITO, S. BANNO, K. SUZUKI, M. INAGAKI, *Phase-transition in  $SrAl_2O_4$* , Zeitschrift fur Physikalische Chemie - Frankfurt, 105 (3-4), 173-178, 1977.
- 51R. A. SCHULZE, Z. H. MUELLER-BUSCHBAUM, *Compound formation MEO-M2O3 4 structure of monoclinic  $SrAl_2O_4$* , Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 475 (4), 205-210, 1981.
- 52K. FUKUDA, K. FUKUSHIMA, *Crystal structure of hexagonal  $SrAl_2O_4$  at 1073 K*, J. Solid State Chem., v. 178, 2709-2714, 2005.
- 53 Nakamura, T. Kaiya, K. Takahashi, T. Matsuzawa, T. Ohta, M. Rowlands, C. Smith, G. Riedi, P. Chem. Phys., 3: 1721, (2001).
- 54 Kaiya, K. Takahashi, N. Nakamura, T. Matsuzawa, T. Smith, G. Riedi, P. J. Lumin., 87-89: 1073, (2000).

- 
- 55T. AITASALO,P. DEREN,J. HOLSA, H. JUNGNER,J.-C. KRUPA,M. LASTUSAARI,J. LEGENDZIEWICZ, J. NIITTYKOSKI, W. STREK, *Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions*, Journal of Solid State Chemistry, 171, 2003, 114–122
- 56 M. PECHINI, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor*. U.S. Patent. n° 3 330 697, (1967).
- 57C. G. MOTHÉ, A. D. AZEVEDO, *Análise Térmica de Materiais*, Artliber Editora Ltda, R, São Paulo 2009.
- 58R. S. SILVA, *Caracterização de cerâmicas de Germanato de Bismuto para Aplicação como Cintiladores*, dissertação de mestrado, NPGFI - UFS, 2003.
- 60 H. M. RIETVELD, *Line profiles of neutron powder – diffraction peaks for structure refinement*, Acta. Cryst., Copenhagen, Vol. 22, 151 – 152, 1967.
- 61 R. A. YOUNG, P. E. MACKIE, R. B. VON DREELE, *Application of the pattern – fitting structure – refinement method to X-ray powder diffraction patterns*, J. Appl. Crystallogr., Copenhagen, Vol. 10, 262 – 269, 1977.
- 62E. J. KINAST, *Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o programa FullProf*, dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- 63 O. SALA, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2ª edição, editora Unesp, São Paulo, 2008
- 64 G. LAWES, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. London: John Wiley&Sons (1987)
- 65 A.M. MALISKA, *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*, UFSC, Santa Catarina (2004)
- 66 R. CHEN, S. W. S. MCKEEVER, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, New Jersey, USA, 1997.
- <sup>67</sup> L. W. Tai and P.A. Lessing, *J. Mater. Res.* **7**, 502, (1992).
- <sup>68</sup> C. M. B. HENDERSON and D. TAYLOR, *The structural behaviour of the nepheline family: (1) Sr and Ba aluminates (MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*, Mineralogical Magazine, vol. 45, 111 – 127, 1982.