

## VIDROS E FÓSFOROS CRISTALINOS DOPADOS COM $Ce^{3+}$ E $Eu^{2+,3+}$ PARA APLICAÇÕES NA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA E CONVERSORES EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Jullia Basso Pimentel (PIBIC/CNPq), Robson Ferrari Muniz (Orientador)  
e-mail: rfmuniz@uem.br

Universidade Estadual de Maringá - Campus Regional de Goioerê  
Centro de Ciências Exatas, Departamento de Ciências, Goioerê, PR.

### Física/Física da Matéria Condensada

**Palavras-chave:** Vidro, luz branca, fósforo

### Resumo

O presente trabalho apresenta resultados relacionados à preparação e caracterização de sistemas vítreos e fósforos cristalinos dopados e co-dopados com terra-raras. Em particular, utilizamos o  $Ce^{3+}$  para dopar fósforos do tipo granada de ítrio e alumínio (YAG), os quais foram sintetizados por rota sol-gel. Além disso, sintetizamos sistemas vítreos e vitro-cerâmicos dopados com  $Eu_2O_3$ , para avaliar as propriedades desse material como conversores de energia em células solares fotovoltaicas. Após a produção, os materiais foram analisados estruturalmente pela técnica de difração de raios X. As propriedades de emissão foram investigadas por técnicas espectroscópicas, em especial medidas de luminescência. Os materiais produzidos e analisados apresentaram propriedades satisfatórias tanto estrutural quanto luminescentes. Conforme desejado, os fósforos de YAG dopados com  $Ce^{3+}$  viabilizaram uma emissão no amarelo-verde, enquanto que o vidro dopado com  $Eu^{3+}$ , uma emissão no vermelho. A redução do estado de valência 3+ para 2+ nas vitro-cerâmicas, obtidas por cristalização, apontam um caminho para obtenção de materiais altamente absorvedores no UV-VIS para aplicações em células solares fotovoltaicas.

### Introdução

A facilidade em sua produção, seu baixo custo e características físico químicas, fazem com que o vidro seja um grande atrativo para a pesquisa e bastante usado na área da tecnologia. Sua capacidade de incorporar terras-raras em sua matriz vítrea nos possibilita criar linhas de pesquisas que têm como objetivo a elaboração de novos materiais para a utilização da fibra ótica, lasers do estado sólido e, no que diz a respeito desse projeto, melhoramento da eficiência de células solares e a geração de luz branca inteligente. É indiscutível que o cenário energético mundial deve ser repensado. No que se refere a aplicações de células solares, o grande problema é sua eficiência, a qual reflete de forma direta no seu custo benefício. A demanda por fontes de energia limpas e renováveis tem sido de grande apelo devido a problemáticas ligadas aos impactos ambientais. As células de silício cristalino são as comercialmente mais utilizadas, porém

apresentam baixa eficiência de conversão da energia de irradiação luminosa em energia elétrica, principalmente devido ao descasamento espectral entre as regiões de máxima emissão solar (espectro visível e ultravioleta) e de máxima eficiência da célula em questão, a qual é verificada na região do infravermelho. Para minimizar tais perdas e, conseqüentemente, melhorar a eficiência da célula fotovoltaica, materiais vítreos com íons de terras raras em sua estrutura vêm sendo produzidos para transformar altas energias (visível e ultravioleta) em fótons de baixa energia (infravermelho). Isso aumentará a conversão desses fótons em elétrons, resultando em maior eficiência para a célula. Os terras-raras também podem ser utilizados para obter matérias que emitam luz com espectro mais próximo possível do solar, denominados luz branca inteligentes.

## Materiais e métodos

### 1.1 Sintetização do vidro

As amostras vítreas foram preparadas pelo método de *melt quenching* com a seguinte composição (em mol%):  $50\text{SiO}_2\text{-}21.4\text{Na}_2\text{O}\text{-}7,4\text{CaO}\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaF}_2\text{-}0.2\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os reagentes foram homogeneizados e posteriormente fundidos em um cadinho de platina sob atmosfera de ar a 1200 °C por 60 minutos. Em seguida, o líquido resultante da fusão foi vertido em um molde de aço inoxidável pré-aquecido. Para liberar as tensões mecânicas, o vidro foi recozido a 440 °C por 6 h. Para obtenção de vitro-cerâmicas, as amostras foram cristalizadas em duas etapas: nucleação a 400 °C por 6 horas e cristalização em diferentes temperaturas e tempos, conforme Tabela 1.

**Tabela 1**– Tratamentos térmico de cristalização.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)
CG1	475	12
CG2	475	24
CG3	550	12
CG4	550	24
CG5	600	12
CG6	600	24

### 1.2 Sintetização dos fósforos

Para obter o fósforo de YAG foi seguido a técnica sol-gel. As amostras foram preparadas utilizando a dissolução de reagentes ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ ), e do agente condensante resultante álcool polivinílico PVA. A mistura foi dissolvida com água destilada e agitada por 5 minutos em temperatura ambiente. Em seguida a solução resultante, foi colocada em um agitador magnético com aquecimento, a temperatura foi aumentada para 70 °C e, então, foi colocada em uma estufa a 100 °C por 24 horas. Após esse processo foi obtida uma espuma seca de coloração marrom que foi

macerada em um almofariz de ágata até se ter um pó fino e homogêneo. O pó adquirido foi alocado em um cadinho de alumina e colocado no forno a 1100 °C. O resultado obtido foi um pó homogêneo e amarelado.

### 1.3 Medidas de difração de Raios x e luminescência

A caracterização estrutural das amostras foi efetivada pela técnica difração de raios X. Para isso, um difratômetro Bruker D2 foi utilizado, empregando uma voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. As medidas foram feitas de 10 até 80°, com passos de 0.01 °. Para as medidas de luminescência, utilizamos um aparato tipo *Ladmade*, no qual utilizamos um LED de 408 nm, uma fibra óptica, um monocromador, uma fotomultiplicadora, um amplificador *lock-in*, e um microcomputador para obtenção a análise dos dados.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas do a) vidro e do b) fósforo obtidos pelas técnicas de *melting quenching* e sol-gel, respectivamente.

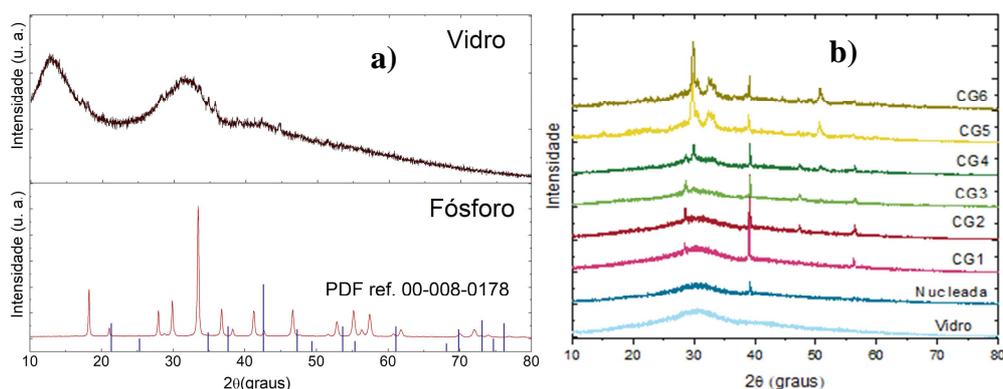
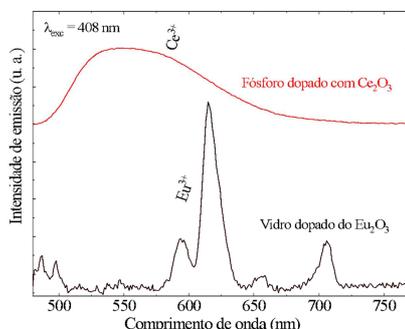


Figura 1 – a) Padrão de difração da amostra vítrea e fósforo. b) Evolução do DRX com o tratamento térmico.

O difratograma do vidro apresenta um halo alargado, sem picos, o que caracteriza a estrutura amorfa do material, confirmando que o material obtido foi um sistema vítreo. No caso do fósforo, o difratograma é composto por uma série de picos estreitos, característicos de materiais cristalinos. A identificação da fase foi realizada com uma busca na base de dados PDF, cujo a referência encontrada foi 00-008-0178. Vale ressaltar que nenhuma fase de impureza como YAM ( $Y_4Al_2O_9$ ) e YAP ( $YAlO_3$ ), comumente observadas, precipitaram na amostra. Isso confirma que o método de preparação, via sol-gel, o tratamento térmico, as razões estequiométricas, bem como as demais medidas adotadas na sintetização foram eficazes na produção de fósforo de YAG puro.

A avaliação das propriedades luminescentes, tanto do vidro quanto do fósforo, está apresentada no gráfico de emissão na Figura 2. O espectro do

fósforo é caracterizado por uma banda larga que cobre de 470 a 750 nm com um máximo de 550, devido às transições do  $\text{Ce}^{3+}$  ( $^2\text{A}_{1g} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2;7/2}$ ).



**Figura 2** – Espectro de emissão com excitação de 408 nm

No caso da amostra vítrea, o espectro de emissão é composto por bandas ao longo da região laranja-vermelho, são atribuídas às transições f-f intra-configuracionais de  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. Os resultados mostram que tanto no vidro quanto no fósforo os íons terra raras foram incorporados de forma efetiva. Dessa forma, combinando a emissão amarela-verde emitida pelo cério com a vermelha obtida pelo európio, podemos obter uma luz “quente”.

## Conclusões

As amostras obtidas apresentaram resultados de acordo com o esperado. A amostra de vidro possui estrutura amorfa, enquanto que o fósforo uma rede cristalina. Os métodos utilizados para a produção do fósforo foram eficazes, não apresentando nenhuma fase de impureza. A luminescência observada foi tão eficaz quanto aos emissores comerciais. A respeito dos vidros para aplicações em células solares, as amostras cristalizadas resultaram em vitro-cerâmicas compostas por cristais de  $\text{CaF}_2$ , melhorando as propriedades e possibilitando a produção de vidros com redução do  $\text{Eu}^{3+}$  para o  $\text{Eu}^{2+}$ , mais adequado para essa classe de aplicação.

## Agradecimentos

Ao PIBIC, CNPq, Fundação Araucária, UEM e todos os envolvidos pela colaboração, com auxílio financeiro e disponibilização de laboratórios, para a realização deste trabalho.

## Referências

Ma T., Lei F., Chen H., Yin L., Zhou J., Liu J., Sun H., Shi Y., Chen L., Xie J., Zhang L., Fan L.C., Novel bifunctional YAG: $\text{Ce}^{3+}$  based phosphor-in-glasses for WLEDs by  $\text{Eu}^{2+}$  enhancement, **Opt. Mater. (Amst)**, vol. 95, pp 1-9, 2019.



Mora M. B. de la, Amelines-Sarria O., Monroy B.M., . Hernández-Pérez C.D, Lugo J. E., Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, Vol. 165, pp 59-71, 2017.