

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FÓSFOROS EM VIDROS (PiG) COMO CANDIDATOS PARA ENCAPSULAMENTO DE LEDS EMISSORES DE LUZ BRANCA APRIMORADOS

Brenno Greatti Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz (Orientador), Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto (Coorientador),
e-mail: rfmuniz@uem.br/vszanuto@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: *Phosphor-in-Glass*, terras-raras, vidros ópticos, fósforos luminescentes, sol-gel, espectroscopia fotoacústica.

Resumo:

O presente trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de sistemas vítreos e fósforos dopados com metais terras-raras. Visamos a obtenção de dispositivos emissores com alta taxa de reprodutibilidade luminosa e luminescência, conhecidos como *smart white-light emitting diodes*. As amostras de YAG:Ce³⁺ foram sintetizadas por rota química, Sol-Gel, que produz fósforo cristalino de fases homogêneas de forma eficiente. Ainda, a fim de otimizar o espectro de emissão, utilizamos do mecanismo PiG com o vidro SCS:Eu³⁺ e, em proporções de mistura diferentes, fomos capazes de avaliar as mudanças de propriedades quando gerada luz branca. Por fim, foram obtidos espectros fotoacústicos proporcionando estudos a respeito do calor gerado por essas composições. Conseguimos, com este projeto, formar misturas de cristal com vidro amorfo, induzindo um aumento da largura espectral de emissão, indicando um melhor aproveitamento do espectro visível tendendo ao branco ideal.

Introdução

O presente trabalho visa trazer avanços relacionados à diminuição do impacto negativo na natureza e ao ser humano devido ao uso de energias não renováveis. O Tratado de Paris é um acordo internacional que se relaciona com a preocupação crescente do aquecimento global, reunindo lideranças mundiais em prol de exigir ações imediatas para combater este inimigo em comum, contando com quase 200 países (na última atualização, em 2021).

A geração de luz artificial é um dos temas de análise para o aprimoramento do uso das energias renováveis e, por isso, tem atraído bastante atenção. Visto que devido às propriedades luminescentes de certos materiais, estes podem trazer avanços significativos com aplicações em dispositivos de iluminação artificial em domicílios, edifícios empresariais e industriais, entre outros [1].

Atualmente, diodos de fósforo-conversores emissores de luz branca são os principais dispositivos por trás da iluminação para diversas aplicações. No entanto, apesar desta área de pesquisa já ter sido muito investigada, alguns fatores ainda são de grande preocupação no desenvolvimento de um material melhor, tal como a distribuição espectral e as qualidades de cor dos *White-light LEDs* (wLEDs) para iluminação. Como exemplo, o aprimoramento da gama de cores emitidas e suas proporções, características que ainda fazem com que LEDs estejam muito longe da performance de lâmpadas comuns para iluminação segundo Bispo-Jr *et al.* [2].

Materiais e Métodos

O vidro silicato de sódio e cálcio (SCS) sintetizado possui a seguinte composição química: $50\text{SiO}_2\text{-}29\text{Na}_2\text{O}\text{-}7.5\text{CaF}_2\text{-}12.5\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Eu}_2\text{O}_3$, em porcentagem molar (mol%). Foi utilizada a técnica de *melting-quenching* em forno comercial. Os reagentes foram homogeneizados e alocados em cadinho de platina e, subsequentemente, fundidos à temperatura de 1200°C . Após duas horas de fusão, verteu-se o eutético fundido do cadinho em molde de aço pré-aquecido numa temperatura de 400°C , provocando o rápido resfriamento.

O fósforo de YAG foi obtido pela técnica sol-gel. As amostras foram obtidas utilizando a dissolução de reagentes ($\text{Y}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$) com adição de 0,1mol% de Ce_2O_3 , na forma de nitratos hidratados, com suas devidas razões estequiométricas, e do agente condensante resultante álcool polivinílico (PVA). A mistura foi solubilizada em água destilada e deixada sob agitação por cinco minutos em temperatura ambiente. Então, a mistura é alocada em agitador magnético a temperatura de 70°C até a solução ficar homogênea e transparente, então, é colocada numa estufa a 100°C por 24 horas. Após esse processo, é obtida uma espuma seca de coloração marrom. Então é macerado o resultante em almofariz de ágata com o pistilo até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Por fim, o pó é alocado em cadinho de alumina e aquecido a 1100°C por duas horas.

As amostras de fósforo em vidro (*Phosphor-in-Glass*, PiG) foram obtidas com a simples mistura do pó de vidro e do fósforo macerados, nas concentrações de 10% fósforo e 90% vidro (10P90G) e 20% fósforo com 80% vidro (20P80G), além das amostras sem misturas, 0% fósforo com 100% vidro (0P100G) e 100% fósforo com 0% vidro (100P0G). Os pós foram pressionados como pastilhas por uma hora a uma pressão de 150 Mpa e tratados termicamente em baixa temperatura.

A luminescência das amostras foram obtidas do lado oposto ao excitado utilizando montagem experimental convencional, sob a excitação de LED em 408nm.

Por fim, medidas de absorção por espectroscopia fotoacústica foram realizadas e suas bandas comparadas, a fim de observar a geração de calor pelo material.

Resultados e Discussão

A verificação das amostras foi realizada por difração de raio X, o qual mostrou fase cristalina pura para o YAG (ref. 00-008-0178). Já a amostra vítrea apresentou um halo alargado, que caracteriza a fase amorfa já esperada. As amostras PiG apresentaram a soma das contribuições, o que garante a composição das amostras.

A Figura 1.a mostra o espectro de emissão característico da amostra YAG:Ce³⁺ (100P0G), apresentando uma emissão muito larga, abrangendo praticamente todo o visível (490~678nm), entretanto, a maior contribuição da banda de emissão se concentra na região do azul, sendo necessário um aumento significativo na região do vermelho em busca de uma “luz branca”. Já a matriz SCS dopada com 0.2%mol de Eu₂O₃ (0P100G – curva verde), que consiste de intensa emissão na região laranja-avermelhada (575~670nm). As amostras 10P90G e 20P80G já apresentam a soma das duas emissões, ou seja um espectro com emissão mais larga e com melhor contribuição da região do vermelho.

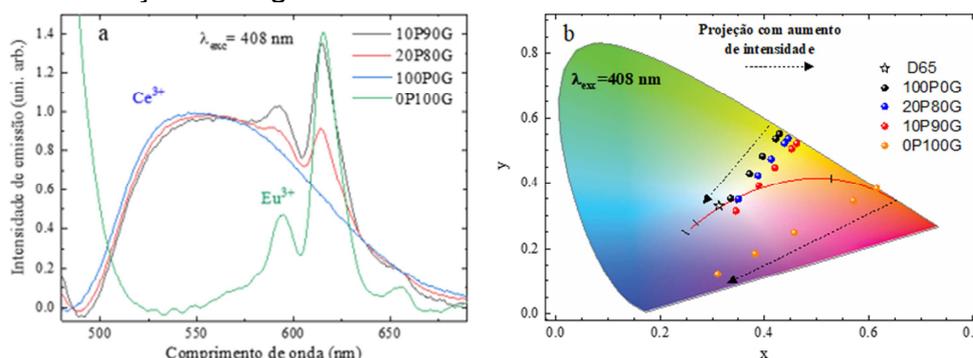


Figura 1 – (a) Espectros de emissão, e (b) Diagrama de cromaticidade das amostras de PiG.

Com a emissão, foi possível realizar o Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 sob excitação em 408nm (Figura 1.b) e a variação do CCT e CRI (Figura 2) de acordo com a intensidade do LED utilizado (I_L). Podemos observar que as amostras 20P80G e 10P90G estão muito bem posicionadas na região de emissão do “branco ideal”, podendo ser controlado pela intensidade de bombeio, além de apresentar excelentes valores de CRI (sendo 100 o valor máximo possível).

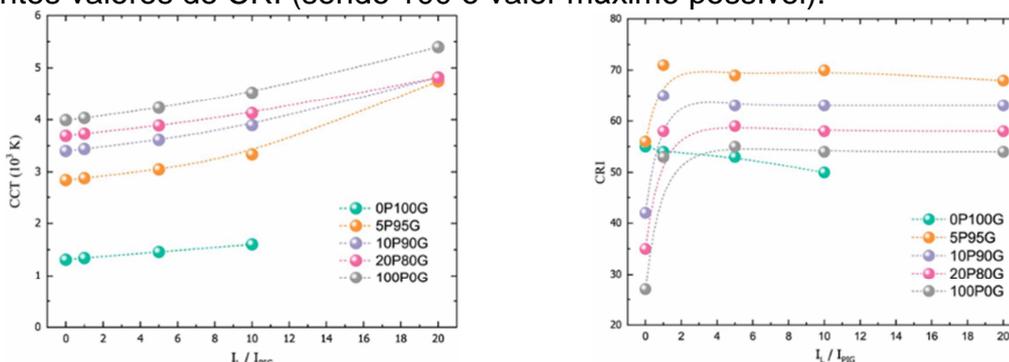


Figura 2 – Relação de cor/temperatura e Renderização de cor de acordo com a intensidade de excitação.

A Fig. 3 apresenta os espectros de absorção via espectroscopia fotoacústica. O íon Ce³⁺, apresenta uma absorção entre 400-520nm quando introduzido no YAG, e embora seja um excelente emissor, mostra uma alta geração de calor. Enquanto que o material puramente vítreo (0P100G) apresenta absorção abaixo de 400nm, e baixa geração de calor. Observa-se que a mistura dos dois materiais, ou seja, as amostras 10P90G e 20P80G, já apresentam as absorções do Ce³⁺, no entanto, com menor geração de calor que a amostra YAG:Ce³⁺.

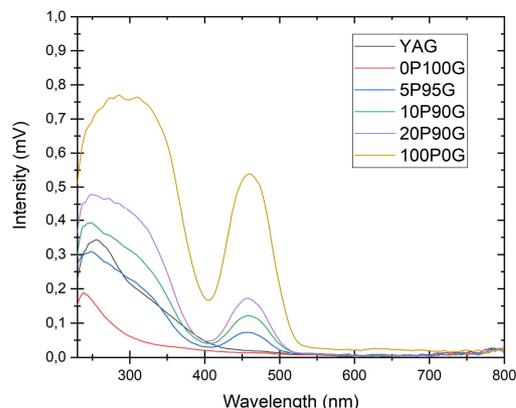


Figura 3 – Espectros de absorção por espectroscopia fotoacústica.

Conclusão

O YAG:Ce³⁺ foi satisfatoriamente acoplado ao sistema vítreo dopado com Eu³⁺ pela técnica de sinterização a baixa temperatura.

Foi confirmado o potencial das amostras como materiais ativos para dispositivos de geração de luz branca, as amostras foram avaliadas pela emissão e parâmetros espectroscópicos, tais como, coordenadas de cor, CCT e CRI, sendo indicadores de que a luz gerada é próxima da ideal para melhor qualidade de iluminação.

Por fim, espectros de absorção das amostras foram obtidos por espectroscopia fotoacústica, mostrando uma diminuição do calor gerado nas amostras PiG em comparação com a amostra de YAG:Ce³⁺.

Como última aplicação, as amostras podem ser utilizadas sem a necessidade do uso de resina, algo que é muito utilizado em WLEDs atuais mas que acaba prejudicando seu uso, pois este possui transição de fase em uma temperatura relativamente baixa, enquanto que o chip alcança temperaturas acima desta, provocando desgaste e menor durabilidade da lâmpada.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro. À Finep, ao COMCAP e à UEM por toda a estrutura fornecida e à equipe organizadora do 31º EAIC pela oportunidade.

Referências

- [1] L. Chen, C. -C. Lin, C.-W. Yeh, and R.-S Liu, "Light converting emitting phosphors for white light-emitting diodes." *Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 2172-2195, 2010.
- [2] A. G. Bispo-Jr, L. F. Saraiva, S. A. Lima, A. M. Pires, and M. R. Davolos, "Recent prospects on phosphor-converted leds for lighting, displays, phototherapy, and indoor farming." *Journal of Luminescence*, vol. 237, p. 118167, 2021.