

EFEITO DA RELAÇÃO AGENTE COMPLEXANTE/H₂O NA SINTETIZAÇÃO DO YAG

Fernando Guimarães Santos Filho (PIBIC/CNPq/Uem), Robson Ferrari Muniz (Orientador). E-mail:rfmuniz@uem.br

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

Área e subárea do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Luz Branca Inteligente; Sol-gel; Materiais luminescentes

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização estrutural do fósforo YAG:Ce³⁺ obtido pelo método sol-gel, visando aplicações em iluminação de estado sólido. O estudo concentrou-se na influência da razão entre o agente complexante álcool polivinílico (PVA) e H₂O sobre a formação de fase e cristalinidade. Amostras foram preparadas com razões PVA/H₂O variando de 50 a 200 mg/mL e submetidas a tratamentos térmicos em 1000, 1100 e 1200 °C. As análises por difração de raios X confirmaram a formação da fase Y₃Al₅O₁₂ (PDF 00-008-0178), observada de forma pura em condições de menores razões PVA/H₂O e temperaturas mais baixas. Em amostras tratadas em temperaturas elevadas, associadas a maiores proporções de PVA, detectou-se adicionalmente a presença de CeO₂. O tamanho de cristalito variou entre 9 e 19 nm, com maior valor para a amostra C150T1200. Os espectros FTIR e Raman revelaram que a razão PVA/H₂O exerce papel decisivo na homogeneização química e na evolução da rede cristalina durante o tratamento térmico, promovendo a incorporação progressiva de unidades Y–O em altas temperaturas. Assim, o trabalho confirma a viabilidade do método sol-gel para a síntese controlada de YAG:Ce³⁺, destacando sua relevância como fósforo avançado para LEDs brancos de alta eficiência.

INTRODUÇÃO

Os diodos emissores de luz (LEDs) representam uma solução eficiente e sustentável na iluminação moderna. A dopagem de fósforos de granada de ítrio alumínio (YAG) com Ce³⁺ tem se mostrado eficaz na obtenção de LEDs brancos, devido à sua alta eficiência luminosa e estabilidade térmica. Uma das estratégias mais empregadas para a obtenção de materiais luminescentes à base de Ce³⁺ consiste no uso de fósforos cristalinos, geralmente preparados na forma de pó fino. Dentre esses, o YAG é amplamente reconhecido como a matriz mais eficiente e consolidada. Quando dopado com íons Ce³⁺, o YAG apresenta intensas propriedades fotoluminescentes, tornando-se um dos fósforos de maior relevância tecnológica em dispositivos emissores de luz, especialmente em LEDs. A inserção de Ce³⁺ nesta

rede cristalina é fundamental para ajustar a região espectral de emissão, aspecto decisivo para melhorar o desempenho energético e a qualidade cromática das fontes de iluminação.

A concentração de PVA utilizada como condensante desempenha papel crítico na síntese: níveis adequados promovem partículas bem distribuídas e com morfologia controlada, enquanto quantidades excessivas podem gerar resíduos orgânicos, comprometendo a qualidade cristalina. Por outro lado, concentrações insuficientes resultam em má dispersão dos íons metálicos e redução da eficiência de formação do YAG. Assim, a análise sistemática do efeito do PVA no processo sol-gel é fundamental para ajustar as condições de síntese e maximizar as propriedades finais do material.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da razão PVA/H₂O e da temperatura de tratamento térmico na formação de fase, cristalinidade e estrutura local do YAG:Ce³⁺ obtido pelo método sol-gel, visando sua aplicação como fósforo avançado em dispositivos de iluminação de estado sólido.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de YAG:Ce foram sintetizadas pelo método sol-gel, utilizando nitrato de ítrio e alumínio como precursores, Ce(NO₃)₃ como dopante e PVA como agente complexante. Foram preparadas soluções com diferentes razões PVA/H₂O (50 a 200 mg/mL). Após agitação, secagem e trituração, os pós foram submetidos a tratamentos térmicos em 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR) e difração de raios X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma das amostras e os tamanhos de cristalitos obtidos em função da quantidade de PVA/H₂O e temperatura.

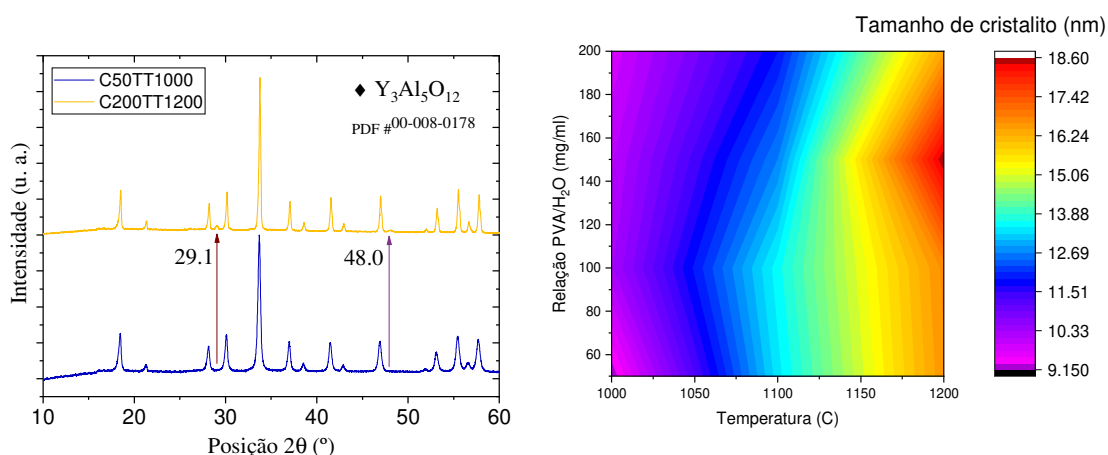


Figura 1 – a) Difratograma das amostras e tamanho de cristalito determinado pela equação de Scherrer.

A síntese do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) foi confirmada (PDF 00-008-0178), observada de forma pura, sem fases secundárias, nas amostras obtidas em menores temperaturas e razão PVA/ H_2O . Nas demais condições, a mesma fase esteve presente, mas acompanhada por uma fase adicional de baixa intensidade, atribuída à precipitação de CeO_2 . O tamanho de cristalito variou entre 9 e 19 nm, sendo o maior valor observado para a amostra C150T1200.

A Figura 2 apresenta a região de alta frequência do espectro FTIR-ATR, evidenciando as bandas correspondentes às ligações indicadas. Os espectros Raman na região de $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ foram deconvoluídos em diferentes bandas atribuídas às vibrações de ligações Al–O e Y–O, revelando a evolução estrutural com a razão PVA/ H_2O e a temperatura de tratamento térmico.

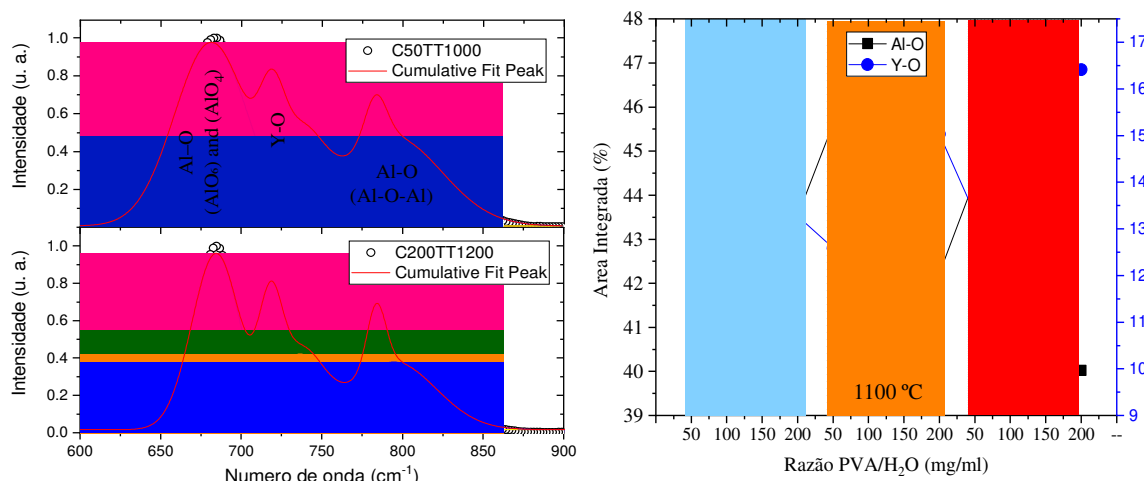


Figura 2 – a) Espectro ATR-FTIR e áreas deconvoluídos em para as amostras.

A partir da análise dos espectros Raman deconvoluídos e da evolução das áreas integradas das bandas características, observa-se que tanto a razão PVA/ H_2O quanto a temperatura de tratamento exercem papel determinante na formação da fase YAG:Ce. Os espectros entre $600\text{ e }900\text{ cm}^{-1}$ evidenciam a presença de modos vibracionais associados às ligações Al–O ($\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ e Al–O–Al) e Y–O, cuja intensidade relativa se modifica em função das condições de síntese. Amostras tratadas a temperaturas mais elevadas e com maiores proporções de PVA apresentam estreitamento das bandas e melhor ajuste cumulativo, indicando maior grau de ordenamento estrutural e cristalização da fase YAG. A análise quantitativa das áreas integradas mostra tendência de diminuição da contribuição Al–O e aumento progressivo da fração Y–O com o acréscimo de PVA e temperatura, em especial a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Esse comportamento está relacionado à conversão de ambientes amorfos ricos em Al–O para arranjos cristalográficos típicos do YAG, nos quais os poliedros de Y desempenham papel estruturante. Assim, os resultados confirmam que o aumento da razão PVA/ H_2O favorece a homogeneização do gel e, após a pirólise, promove maior incorporação de Y e ordenamento da rede cristalina.

Os espectros FTIR corroboram os resultados de Raman e DRX, confirmando que o aumento da razão PVA/H₂O e da temperatura favorece a homogeneização química e a reorganização da rede cristalina, promovendo a incorporação progressiva de unidades Y–O características da fase YAG.

CONCLUSÕES

A síntese do YAG:Ce³⁺ pelo método sol-gel confirmou-se como uma rota eficiente para a produção de fósforos nanocristalinos de alta pureza estrutural. Verificou-se que baixas razões de PVA/H₂O favorecem a predominância de unidades Al–O, enquanto maiores proporções de PVA, combinadas a tratamentos térmicos mais altos (1200 °C), promovem a incorporação progressiva de unidades Y–O, essenciais para a cristalização seletiva da fase Y₃Al₅O₁₂. Essa evolução estrutural evidencia o papel do PVA não apenas como agente complexante, mas também como modulador da homogeneidade química do gel e do ordenamento cristalino. A combinação de altos teores de PVA e temperaturas elevadas resultou em fósforos com elevado grau de cristalinidade e maior estabilidade estrutural, confirmando a viabilidade do controle sintético via ajuste da razão PVA/H₂O. Contudo, o aumento do tamanho médio dos cristalitos observado nessas condições pode induzir efeitos indesejáveis, como autoabsorção e redução da eficiência quântica, apontando para a necessidade de otimização dos parâmetros de síntese a fim de equilibrar as propriedades estruturais e luminescentes do material. Assim, o mapeamento sistemático das condições de síntese permitiu identificar que concentrações intermediárias de PVA (100–150 mg/mL), associadas ao tratamento térmico a 1100 °C, representam a condição mais adequada para conciliar alta cristalinidade com a preservação da eficiência luminescente.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC, CNPq, CAPES, FINEP, UEM, LRMV/UEM e todos os profissionais envolvidos, pelo apoio financeiro e educacional para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

QIAO, J.; ZHAO, J.; LIU, Q.; XIA, Z. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 37, p. 565–572, 2019.

KIM, Y. H.; VISWANATH, N. S. M.; UNITHRATTIL, S.; et al. Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting. **Journal of Solid State Science and Technology**, v. 7, p. R3134–R3147, 2018.

HORA, D. A.; ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; et al. Effect of the PVA concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors. **Optical Materials**, v. 60, p. 495–500, 2016.