

Síntese e Otimização de Granada de Ítrio e Alumínio Dopada com Ce^{3+} e Eu^{3+}

Lucas Galdino Alves (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, caracterização estrutural e espectroscópica de fósforos cristalinos de granada de ítrio e alumínio (YAG) dopados com íons Ce^{3+} e Eu^{3+} , visando aplicações em diodos emissores de luz branca (WLEDs). As amostras foram preparadas pelo método sol-gel. A difração de raios X confirmou a formação pura da fase YAG, enquanto a análise pelo método de Scherrer indicou cristalitos médios de ~30 nm para YAG: Ce^{3+} e ~11 nm para YAG: Eu^{3+} , diferença atribuída aos distintos mecanismos de incorporação iônica. A espectroscopia FTIR revelou bandas características de vibrações Al–O e Y–O, com maior contribuição relativa das ligações Y–O nas amostras dopadas com Ce^{3+} . As medidas de luminescência evidenciaram emissão larga em 500–650 nm, típica da transição $5d \rightarrow 4f$ do Ce^{3+} , além de linhas discretas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 1-4$) do Eu^{3+} , destacando-se os picos em ~590 e 612 nm. Esses resultados demonstram que a dopagem de YAG com Ce^{3+} e Eu^{3+} permite combinar alta eficiência quântica com ajuste cromático, configurando uma rota promissora para o desenvolvimento de fósforos híbridos aplicáveis em WLEDs de espectro otimizado e elevado índice de renderização de cor (CRI).

INTRODUÇÃO

Os diodos emissores de luz (LEDs) estão sendo desenvolvidos desde a década de 1960, oferecendo diversas vantagens na área da iluminação. O grande avanço dos LEDs ocorreu com o desenvolvimento do chip azul, por Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura. Com a introdução do LED azul, tornou-se possível a produção de uma fonte de luz branca mais eficaz, conhecida como diodo emissor de luz branca (WLED). Esse dispositivo funciona a partir da combinação de um LED azul e um fósforo amarelo, na qual parte da luz azul é convertida pelo fósforo para uma luz amarelada, resultando em uma combinação que gera a luz branca. Comumente, para aplicação na área da óptica, utiliza-se o fósforo do tipo granada de ítrio e alumínio dopado com Ce^{3+} (YAG: Ce^{3+}).

Atualmente, no cenário comercial, há predominância das luzes brancas do tipo PC-LED, onde um chip de luz azul é envolto por YAG: Ce^{3+} embalado em resina

orgânica. Esse tipo de fonte apresenta algumas vantagens, como boa eficácia luminosa, baixo consumo elétrico e longo tempo de vida. Porém, alguns aspectos necessitam de atenção, visto que o espectro rico em azul é prejudicial para a retina, afetando o relógio biológico. Dessa forma, diversos estudos buscam uma fonte de luz branca com um espectro que também contenha uma frequência na faixa do vermelho, sendo mais próximo ao espectro solar e benéfico para o ciclo circadiano. Nesse sentido, o YAG tem se demonstrado um importante material óptico. Com a possibilidade de ser dopado com elementos terras raras, suas propriedades ópticas são excelentes, contribuindo para sua aplicação nos dispositivos luminescentes, como os WLEDs. Dessa forma, o principal objetivo deste projeto é a preparação e caracterização de fósforos cristalinos dopados com íons de terras raras para a obtenção de dispositivos emissores de luz branca com alta eficiência luminescente e reprodutibilidade luminosa, conhecidos como diodos emissores de luz branca inteligente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das amostras foi realizada pelo método sol-gel, utilizando os reagentes nitrato hidratado de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e o nitrato hidratado de ítrio $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Também, adicionou-se o álcool polivinílico (PVA) como agente condensante e água destilado como solubilizante, além do nitrato de cério III hexahidratado $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e do nitrato de európio III hexahidratado $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como elementos de dopagem. Os YAGs dopados com Ce^{3+} e Eu^{3+} foram sintetizados com proporção de dopante de 0,1 e de 0,2. O processo de síntese foi realizado através do método sol-gel. As amostras foram caracterizadas por FTIR (Bruker Vertex 70-RAM II), DRX (Bruker D2 Phaser) e luminescência, esta última realizada com excitação por LED Thorlabs e detecção por fotomultiplicadora de silício (Oriel Instruments) para a região UV-Visível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação das fases cristalinas por DRX (Figura 1a), analisadas via software X'Pert HighScore, evidenciou amostras isentas de impurezas, cujos picos foram integralmente indexados à fase YAG, indicando que a dopagem não altera a formação estrutural. O tamanho de cristalito (Figura 1b), estimado pela equação de Scherrer no plano (420), revelou valores médios de ~30 nm para $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ e ~11 nm para $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$. A discrepância decorre de distintos mecanismos de incorporação: enquanto o Ce^{3+} tende a oxidar parcialmente a Ce^{4+} e precipitar como CeO_2 , reduzindo tensões de rede e favorecendo maior crescimento cristalino, o Eu^{3+} substitui efetivamente íons Y^{3+} , gerando desajuste iônico, microstrain e efeito de “pinning” nos contornos de grão, o que limita a coalescência e resulta em menores tamanhos de cristalito [2,4].

A Figura 2a apresenta os espectros FTIR-ATR na faixa de $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ da amostra YAG_01Ce, procedimento repetido para todas as composições. As bandas em ~780,

720 e 680 cm^{-1} confirmam a formação da fase YAG, de acordo com He e Boukerika [2,5], sendo atribuídas às vibrações Al–O (~ 780 e 680 cm^{-1}) e Y–O (~ 720 cm^{-1}).

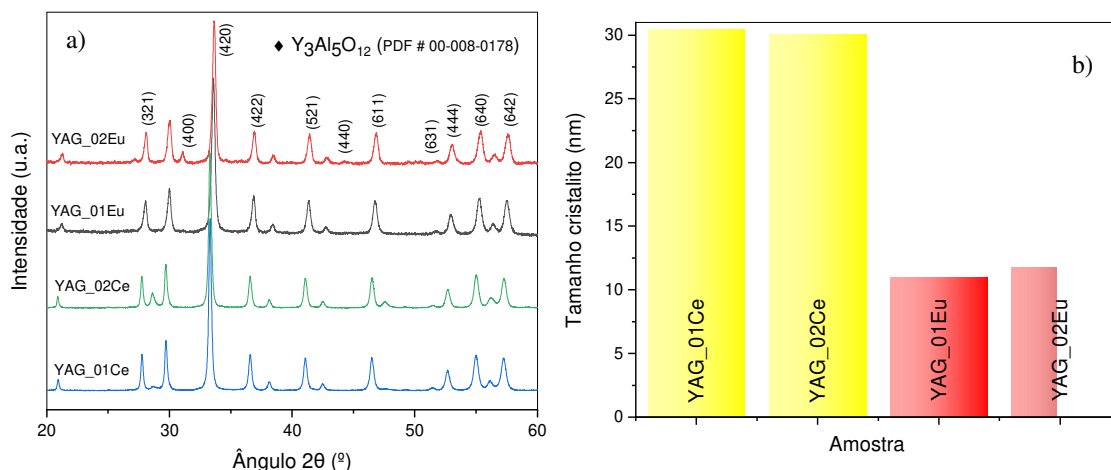


Figura 1 – a) Difratomogramas das amostras. b) tamanho do cristalito de cada amostra.

A deconvolução revelou que, nas amostras dopadas com Ce^{3+} , a contribuição relativa das vibrações Al–O diminui em favor das Y–O, efeito que se intensifica com o aumento da concentração de dopante. Esse comportamento decorre da diferença de raio iônico e afinidade estrutural: enquanto o Ce^{3+} substitui íons Y^{3+} , reforçando as vibrações Y–O, o Eu^{3+} promove maior equilíbrio entre os ambientes Y–O e Al–O.

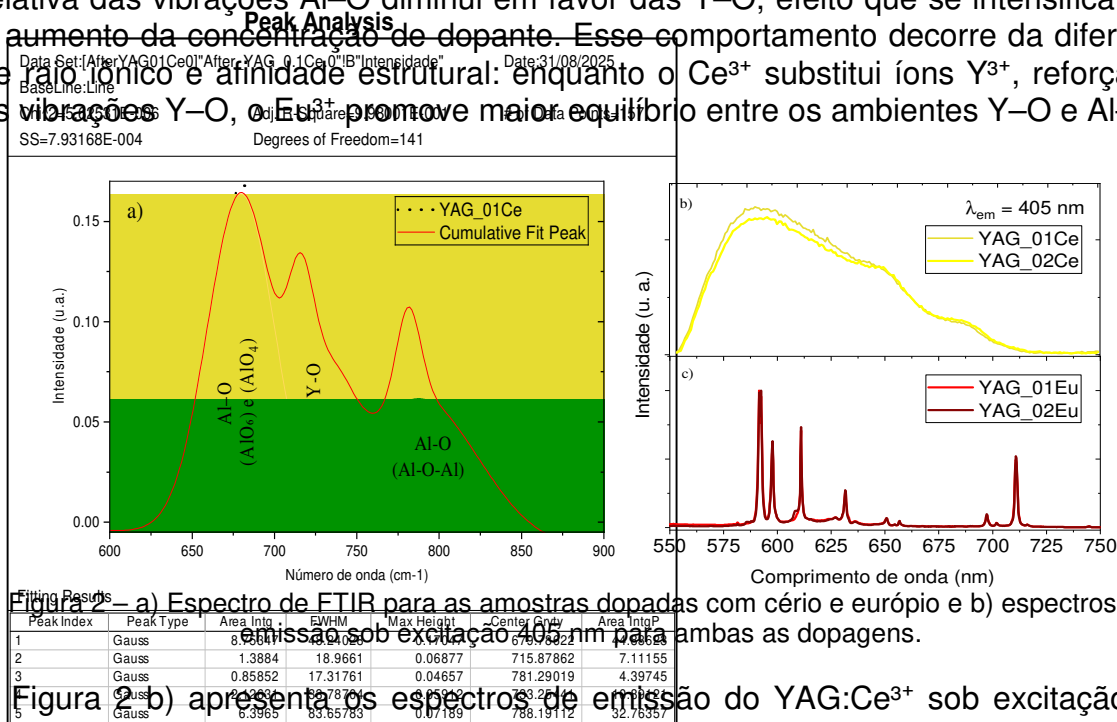


Figura 2 – a) Espectro de FTIR para as amostras dopadas com cério e európio e b) espectros de emissão sob excitação 405 nm para ambas as dopagens.

A Figura 2 b) apresenta os espectros de emissão do YAG:Ce^{3+} sob excitação em 405 nm, evidenciando uma banda larga em 500–650 nm atribuída à transição $5d \rightarrow 4f$, típica da emissão amarelada do Ce^{3+} . O aumento da concentração do dopante intensifica a luminescência sem alterar significativamente o perfil espectral, característica favorável para wLEDs devido à eficiente conversão da radiação azul em emissão amarela. Na Figura c, os espectros do YAG:Eu^{3+} revelam linhas discretas associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1-4$), destacando-se os picos em ~ 590 e 612 nm, responsáveis pela emissão vermelho-laranja. A intensidade

dessas transições varia com a concentração do dopante, refletindo a interação entre Eu^{3+} e a rede hospedeira. Comparativamente, Ce^{3+} fornece uma emissão larga e eficiente, enquanto Eu^{3+} introduz componentes no vermelho, cruciais para aprimorar o índice de renderização de cor (CRI). A co-dopagem, portanto, representa uma estratégia promissora para o desenvolvimento de fósforos híbridos com simultâneo ganho em eficiência quântica e qualidade cromática da luz emitida.

CONCLUSÕES

A síntese pelo método sol-gel permitiu a obtenção de fósforos cristalinos de YAG dopados com Ce^{3+} e Eu^{3+} , livres de impurezas e com elevada cristalinidade. As análises de DRX e FTIR confirmaram a formação da fase YAG e evidenciaram que os dopantes influenciam diretamente as vibrações estruturais da rede. Os tamanhos de cristalito distintos entre YAG:Ce^{3+} (~30 nm) e YAG:Eu^{3+} (~11 nm) refletem diferentes mecanismos de incorporação iônica. As propriedades espectroscópicas revelaram emissão larga do Ce^{3+} , adequada para conversão de LEDs azuis em brancos, e linhas discretas do Eu^{3+} , responsáveis pela contribuição na região do vermelho. Dessa forma, os resultados reforçam a aplicabilidade dos fósforos desenvolvidos em dispositivos wLEDs de nova geração, com espectro mais próximo ao solar e maior índice de renderização de cor.

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

- [1] Borlaf, M., Frankowska, M., Kubiak, W. W., & Graule, T. (2018). Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG: Ce and YAG: Eu phosphors. *Materials Research Bulletin*, 100, 413-419.
- [2] Boukerika, A., Guerbous, L., & Brihi, N. (2014). Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: effect of some modular parameters. *Journal of alloys and compounds*, 614, 383-388.
- [3] Boyer, D., Bertrand-Chadeyron, G., & Mahiou, R. (2004). Structural and optical characterizations of YAG: Eu^{3+} elaborated by the sol-gel process. *Optical Materials*, 26(2), 101-105.
- [4] Geldasa, F. T., Etefa, H. F., & Dejene, F. B. (2025). Effect of Europium Doping on the Structural, Morphological, and Luminescent Properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Phosphors Produced by Combustion Method. *Journal of Fluorescence*, 1-8.

[5] He, X., Liu, X., Li, R., Yang, B., Yu, K., Zeng, M., & Yu, R. (2016). Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce nanoparticles. *Scientific reports*, 6(1), 22238.