

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

# **Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos**

**Marco Aurélio Biscuola**

**Orientador: Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia**

Dissertação de Mestrado elaborada junto  
ao Programa de Pós-Graduação em Física  
– Área de Concentração em Física  
Aplicada, para obtenção do Título de  
Mestre em Física Aplicada.

**Rio Claro (SP)**

**2006**

## **Comissão Examinadora**

**Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia** (orientador)  
IGCE/UNESP/RIO CLARO (SP)

**Prof. Dr. Gerson Santarine**  
IGCE/UNESP/RIO CLARO (SP)

**Prof. Dr. Valtencir Zucolloto**  
IFSC/USP/SÃO CARLOS (SP)

**Marco Aurélio Biscuola**

**Rio Claro, 18 Dezembro de 2006**

**Resultado: APROVADO**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Gualter e Sueli, à minha esposa, Ana Paula, à memória de meus avós José e Ignêz, e aos amigos, Alfredo e Geraldo, pelo apoio incondicional nos momentos em que mais precisei.

## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Gualter e Sueli.
- À minha irmã Maíra e ao meu sobrinho Danilo.
- À minha esposa Ana Paula.
- Aos meus sogros, João e Geni, e ao meu cunhado André.
- Aos amigos Márcio e Amanda.
- Ao Dr. Dante Luis Chinaglia, meu orientador e amigo.
- À Dra. Lígia, Depto. de Física – IGCE – Unesp – RC, pelo apoio e empréstimos de materiais e equipamentos.
- Ao Dr. Roberto Hessel pela amizade e incentivo ao desenvolvimento de atividades científicas.
- Ao Dr. José Alberto Giacometti da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – UNESP, pela gentileza em nos emprestar o equipamento da OcenOptics, o USB2000.
- À Dra. Débora Terezia Balogh – Grupo de Polímeros Benhard Gross - IFSC - USP pela ajuda no processo de síntese da polianilina.
- Aos professores do IGCE-Unesp de Rio Claro
- Ao Claudinho, Geraldo, Bocaiúva, Níbio (IFSC-USP) e Saulo pelo suporte técnico.
- Aos amigos Osmar, Suely, Otávio e Willian.
- Aos amigos de república: Vadi, Japonês, Merengue, Peruca, Gaga, Wilson e Loui.
- À CAPES, IMMMP/Milênio, Fapesp e Fundunesp pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1

|                     |    |
|---------------------|----|
| 1 – Introdução..... | 01 |
|---------------------|----|

### CAPÍTULO 2

|  |    |
|--|----|
| 2 – Fundamentos Teóricos.....  | 03 |
| 2.1. Polímeros Convencionais.....  | 03 |
| 2.2. Polímeros Conjugados.....   | 04 |
| 2.2.1. Doping e Condução Elétrica em Polímeros Conjugados.....   | 05 |
| 2.2.2. Polímeros Condutores.....   | 07 |
| 2.3. A Polianilina (PANI).....   | 07 |
| 2.3.1. Processos de Síntese e Fatores Atuantes na Estrutura e<br>Propriedades Elétricas de Polianilinas..... | 08 |
| 2.3.2. Estados Permitidos de Oxidação.....   | 09 |
| 2.4. A Poli( <i>o</i> -metóxi anilina) (POMA).....   | 11 |
| 2.5. Materiais com a Tecnologia do Fósforo.....  | 11 |
| 2.5.1. O $Zn_2SiO_4:Mn$ .....  | 13 |
| 2.5.2. Fósforos com outros Centros Ativadores e outras<br>Matrizes Hospedeiras.....                          | 15 |
| 2.6. Dispositivos Eletroluminescentes (ELDs).....  | 16 |
| 2.6.1. Histórico.....  | 16 |
| 2.6.2. Realizações Recentes de ELDs.....   | 18 |
| 2.7. Radiometria.....  | 19 |
| 2.7.1. Grandezas e Unidades Radiométricas.....   | 19 |
| 2.7.1.1. Energia Radiante.....   | 19 |
| 2.7.1.2. Fluxo Radiante (Potência Radiante).....   | 20 |
| 2.7.1.3. Excitância Radiante.....  | 20 |
| 2.7.1.4. Intensidade Radiante.....   | 20 |
| 2.7.1.5. Radiância.....  | 21 |

|   |    |
|---|----|
| 2.8. Fotometria.....                              | 22 |
| 2.8.1. Grandezas e Unidades Fotométricas.....     | 22 |
| 2.8.1.1. Energia Luminosa.....                    | 22 |
| 2.8.1.2. Fluxo Luminoso ou Potência Luminosa..... | 22 |
| 2.8.1.3. Excitância Luminosa.....                 | 23 |
| 2.8.1.4. Intensidade Luminosa.....                | 23 |
| 2.8.1.5 Luminância.....                           | 24 |
| 2.9. Fotometria e as Propriedades do Olho.....    | 25 |
| 2.10. Coordenadas CIE de Cromaticidade.....       | 28 |
| 2.10.1. Utilização do Diagrama CIE.....           | 30 |

## CAPÍTULO 3

|   |    |
|---|----|
| 3. Procedimentos e Técnicas Experimentais.....  | 32 |
| 3.1. Tratamento do $Zn_2SiO_4:Mn$ .....   | 32 |
| 3.1.1. O Moinho de Bolas.....   | 32 |
| 3.1.2. Processo de Decantação.....  | 34 |
| 3.2. Métodos para a Medida de Condutividade Elétrica.....                             | 36 |
| 3.2.1 O Criostato.....  | 36 |
| 3.2.2. Sistema Quatro Pontas.....   | 37 |
| 3.2.3. Calibração do Sistema Quatro Pontas para Amostras<br>Retangulares e Finas..... | 38 |
| 3.3. Processo de Síntese de PANI e POMA.....  | 43 |
| 3.4. Preparação de Filmes de Polianilina (PANI).....                                  | 44 |
| 3.4.1. Obtenção da Máxima Dopagem para a Polianilina.....                             | 46 |
| 3.5. Confeção de Blendas Poliméricas.....   | 47 |
| 3.5.1. Problemas de Aderência das Blendas nos Substratos.....                         | 48 |
| 3.6. Tratamento Químico na Superfície de Substratos de ITO.....                       | 49 |
| 3.7. Preparação de Compósitos.....  | 49 |

## **CAPÍTULO 4**

|  |    |
|--|----|
| 4. Resultados Experimentais e Discussões.....                  | 51 |
| 4.1. Tratamento do $Zn_2SiO_4:Mn$ .....                        | 51 |
| 4.2. Preparação de Filmes de Polianilina (PANI).....           | 51 |
| 4.2.1. Condutividade Elétrica de Filmes de Polianilina.....    | 53 |
| 4.3. Confeção de Blendas Poliméricas.....                      | 54 |
| 4.4. Condutividade elétrica de Blendas PANI/P(VDF-TrFE)80/20.. | 59 |
| 4.5. Medida da Condutividade Elétrica de Compósitos.....       | 60 |
| 4.6. Dispositivo.....  | 60 |
| 4.7. Análises Micrográficas de Blendas e Compósitos.....       | 64 |
| 4.8. Medidas Eletro-Ópticas nos Dispositivos.....              | 67 |

## **CAPÍTULO 5**

|                    |    |
|--------------------|----|
| 5. Conclusões..... | 72 |
|--------------------|----|

## **CAPÍTULO 6**

|  |    |
|--|----|
| 6. Propostas para Estudos Futuros..... | 74 |
|--|----|

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Referências Bibliográficas.....</b> | <b>75</b> |
|--|-----------|

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1. Valores típicos de iluminância.....                         | 24 |
| Tabela 2.2. Comparação entre unidades radiométricas e fotométricas..... | 25 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 2.1.</b> Estrutura química geral de polianilinas.....   | 08 |
| <b>Figura 2.2.</b> Estrutura, baseada em análises de FTIR, para a PANI dopada com CSA.....  | 10 |
| <b>Figura 2.3.</b> Estrutura química da POMA.....   | 11 |
| <b>Figura 2.4.</b> Sensibilidade relativa para a visão fotóptica.....   | 25 |
| <b>Figura 2.5.</b> Curva de sensibilidade para os três tipos de cones na visão fotóptica.....   | 26 |
| <b>Figura 2.6.</b> Efeito Purkinje – visão escotóptica e visão fotóptica .....  | 27 |
| <b>Figura 2.7.</b> a) Esquema do procedimento adotado para a obtenção da distribuição<br>espectral apresentada em b).....   | 29 |
| <b>Figura 2.8.</b> Diagrama de cromaticidade CIE.....   | 30 |
| <b>Figura 2.9.</b> Exemplo de utilização do diagrama de coordenadas CIE.....  | 31 |
| <b>Figura 3.1.</b> Moinho de Bolas, a) vista superior e b) vista lateral.....   | 33 |
| <b>Figura 3.2.</b> Micrografias das menores partículas da amostra de $Zn_2SiO_4:Mn$<br>virgem a) e triturada b).....  | 35 |
| <b>Figura 3.3.</b> Criostato utilizado nas medidas elétricas.....   | 37 |
| <b>Figura 3.4.</b> Sistema quatro pontas empregado nas medidas de condutividade.....  | 38 |
| <b>Figura 3.5.</b> Corrente versus tensão em função da largura $a$ de uma lâmina de latão<br>com comprimento $L = 3,80$ cm e espessura $e = 0,1$ mm.....  | 39 |
| <b>Figura 3.6.</b> Corrente versus tensão em função do comprimento $L$ de uma lâmina<br>de latão com largura $a = 2,40$ cm e espessura $e = 0,1$ mm.....  | 40 |
| <b>Figura 3.7.</b> Corrente versus tensão em função da espessura $e$ de quatro filmes de Al<br>com largura $a = 2,40$ cm e comprimento $L = 3,80$ mm.....   | 41 |
| <b>Figura 3.8.</b> Relação de proporcionalidade entre o quociente $i/V$ e a espessura dos filmes<br>de Al para medidas realizadas no sistema Quatro Pontas.....   | 41 |
| <b>Figura 3.9.</b> Esquema da síntese química da PANI e da POMA.....  | 44 |
| <b>Figura 3.10.</b> Fotografia de um filme de polianilina não filtrada evidenciando<br>um aglomerado do polímero não dissolvido.....  | 46 |
| <b>Figura 3.11.</b> Diagrama esquemático do dispositivo em substrato de ITO.....  | 50 |
| <b>Figura 4.1.</b> a) Fotografia de um filme de polianilina dopada com TSA<br>não dissolvida, e b), de um filme do polímero dopado<br>e completamente dissolvido - ampliada em 10 vezes.....                    | 52 |
| <b>Figura 4.2.</b> a) Fotografia de dois filmes de PANI pura – solução<br>filtrada (esquerda) e não filtrada (direita) e b), ampliação<br>de 10 vezes do detalhe da figura a).....                              | 52 |
| <b>Figura 4.3.</b> Da esquerda para a direita estão apresentadas fotografias de filmes<br>de PANI dopada com TSA em 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente,<br>destaca-se a mudança de coloração dos filmes..... | 53 |
| <b>Figura 4.4.</b> Condutividade elétrica da PANI pura.....   | 53 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4.5.</b> Curva $i$ vs $V$ de filmes de polianilina com diferentes graus de dopagem obtidas pelo método Quatro Pontas.....  | 54 |
| <b>Figura 4.6.</b> Fotografias de blendas PANI/P(VDF-TrFE)70/30 - 25/75 para diferentes valores de taxas de evaporação.....  | 55 |
| <b>Figura 4.7.</b> À esquerda está apresentada a fotografia de uma blenda de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 confeccionada sem os cuidados necessários no manejo do ácido e sem o processo de filtragem da PANI. A mesma blenda, mostrada à direita, evidencia a evolução na preparação desses filmes tomando-se os cuidados indispensáveis..... | 56 |
| <b>Figura 4.8.</b> Curva de corrente em função do tempo para uma amostra de P(VDF-TrFE)80/20 submetida a vários valores de tensão aplicados entre seus terminais.....  | 56 |
| <b>Figura 4.9.</b> Curva de corrente em função do tempo para uma amostra de P(VDF-TrFE)70/30 submetida a vários valores de tensão aplicados entre seus terminais.....  | 57 |
| <b>Figura 4.10.</b> Variação da condutividade elétrica da mistura do copolímero P(VDF-TrFE)80/20 com pequena quantidade de ácido adicionada.....   | 57 |
| <b>Figura 4.11.</b> Variação da condutividade elétrica da mistura do copolímero P(VDF-TrFE)70/30 com pequena quantidade de ácido adicionada.....   | 58 |
| <b>Figura 4.12.</b> Aumento de condutividade elétrica da mistura PVC com TSA.....  | 58 |
| <b>Figura 4.13.</b> Aumento da condutividade elétrica de blendas de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 para diferentes proporções em massa dos polímeros na blenda.....   | 59 |
| <b>Figura 4.14.</b> Aumento da condutividade elétrica para compósitos de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF com diferentes proporções em massa dos polímeros na blenda.....   | 60 |
| <b>Figura 4.15.</b> Dispositivo PANI/P(VDF-TrFE) /SZF, emitindo luz pelo eletrodo de Al.....   | 61 |
| <b>Figura 4.16.</b> Fotografia de um dispositivo PANI/P(VDF-TrFE)/SZF em substrato de FTO com três eletrodos de Al evaporados.....   | 61 |
| <b>Figura 4.17.</b> Proposta para variação da intensidade do campo elétrico na interface entre o eletrodo de Al e o compósito.....   | 62 |
| <b>Figura 4.18.</b> Curva de diodo apresentada por um dispositivo com compósito de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF – 05/95/80.....   | 64 |
| <b>Figura 4.19.</b> MEV-aumento de 2000 vezes de a) blenda de PANI/P(VDF-TrFE)80/20-05/95 e b) blenda de POMA/P(VDF-TrFE)80/20-25/75.....  | 65 |
| <b>Figura 4.20.</b> MEV-aumento de 5000 vezes de a) compósito de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-05/95/80 e b) compósito de POMA/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-25/75/80.....  | 66 |
| <b>Figura 4.21.</b> MEV-aumento de 10000 vezes de compósito de POMA/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-25/75/80.....   | 66 |
| <b>Figura 4.22.</b> Intensidade de luz emitida em função do comprimento de onda para diferentes potenciais aplicados ao dispositivo de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF – 25/75/80.....  | 68 |
| <b>Figura 4.23.</b> Intensidade luminosa emitida em função do potencial aplicado para uma amostra de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF.....   | 68 |
| <b>Figura 4.24.</b> Intensidade luminosa emitida em função da corrente elétrica para uma amostra de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF.....  | 68 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.25.</b> Curvas de estabilidade no tempo para dois dispositivos de POMA/P(VDF-TrFE)ZSF a) para baixo potencial de operação e b) para potencial máximo de operação..... | 69 |
| <b>Figura 4.26.</b> Intensidade em função da potência consumida para um dispositivo de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF – 25/75/80.....   | 70 |
| <b>Figura 4.27.</b> Medidas de L e PL e estímulo de cor gerada pelo dispositivo expressos em um diagrama de cromaticidade CIE.....  | 71 |

## RESUMO

As novas tecnologias para a construção de telas e displays têm permitido reduzir o consumo de energia, o peso e a espessura, como também melhorar a eficiência e flexibilidade se comparado aos antigos monitores de CRTs e até mesmo aos atuais displays de cristal líquido. Dentre estas novas tecnologias destacam-se as que utilizam materiais orgânicos (OLED) ou orgânicos poliméricos (PLED) não somente por suas possibilidades de aplicações industriais, mas também por permitirem o desenvolvimento das ciências básica e aplicada. Seguindo uma linha alternativa, propomos, neste trabalho, um novo compósito híbrido, resultante da combinação de uma fase polimérica e uma fase inorgânica, que, do nosso ponto de vista também poderá contribuir para o desenvolvimento dessa nova geração de displays e telas. Este compósito é formado pela blenda de um polímero condutor dopado, a PANI (polianilina) ou POMA (poli(*o*-metóxi anilina)), e um polímero isolante, o P(VDF-TrFE) poli(vinilideno-co-trifluoretileno), na qual micro partículas de Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn (SZF) foram adicionadas. Para o desenvolvimento desse novo compósito, estudamos cada um de seus elementos constituintes, notadamente quanto ao seu modo de preparo, características morfológicas e propriedades elétricas. Como resultado final, obtivemos dispositivos constituídos de uma única camada do compósito híbrido depositado por espalhamento sobre um substrato de ITO/FTO, acrescido, ainda, de um eletrodo de alumínio depositado por evaporação. Para a caracterização destes dispositivos foram realizadas medidas de condutividade elétrica, luminescência (L) e fotoluminescência (PL). Os compósitos PANI/P(VDF-TrFE)/SZF 05/95/80 e POMA/P(VDF-TrFE)/SZF 25/75/80 com condutividade elétrica da ordem de 10<sup>-3</sup> S/m foram os que melhor se adequaram para a construção dos dispositivos. Os espectros de L e PL apresentaram um pico em  $\lambda = 538$  nm e uma largura de banda, a meia altura, de cerca de 45 nm. A semelhança entre os espectros de L e PL sugerem que as emissões são decorrentes das mesmas espécies excitadas, sendo atribuídas neste caso as transições  $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$  do íon Mn<sup>+2</sup>. Os dispositivos confeccionados com a POMA apresentam comportamento relativamente estável para baixas solicitações de corrente, pico de emissão em 528 nm, pureza de cor de 90.4%, coordenadas CIE  $x = 0,246$  e  $y = 0,708$ , mostrando que podem vir a ser bons candidatos para confecção de pixels, com emissão no verde, em telas coloridas (RGB).

**Palavras Chave:** Compósito, Dispositivo Emissor de Luz, Blenda, PANI, POMA, P(VDF-TrFE), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn.

## ABSTRACT

New technologies recently applied to the fabrication of organic screens and displays have allowed the manufacture of lighter, thinner monitors in comparison to either the conventional cathodic rays tube (CRTs) or the liquid crystal displays (LCDs). In addition, displays based on organic materials (the so-called organic light emitting displays – OLEDs and the polymeric light emitting displays - PLEDs) may exhibit improved efficiency and flexibility. The organic displays have attracted attention of a number of research groups aimed at investigating the potential applications of these new devices in the electronic industry. In this study, a new hybrid composite comprising an inorganic phase dispersed in a polymeric matrix was investigated as a possible candidate material for displays fabrication. The continuous, organic phase was a blend containing a conducting polymer, *viz.* polyaniline (PANI) or its derivative poly(*o*-methoxyaniline) (POMA) and an insulating polymer, P(VDF-TrFE) (Poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene)). Micro particles of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn (SZF) was added to the polymeric phase as the luminescent, active material. Luminescent devices were fabricating using a conventional trilayer architecture in which a thin film of the hybrid composite was deposited between two conducting electrodes. As the anode electrode we used either Indium-Tin–Oxide (ITO) or Fluorine-Tin-Oxide (FTO)-covered glass plates. Evaporated aluminum was used as the cathode electrode. The material/device characterization was carried out using electric conductivity, luminescence (L) and photoluminescence (PL) measurements. PANI/P(VDF-TrFE)/SZF (05/95)/80 and POMA/P(VDF-TrFE)/SZF (25/75)/80 composites compositions presented the best performance, with electric conductivity of ca. 10<sup>-3</sup> S/m. Luminescence and photoluminescence measurements revealed that both devices exhibited an emission band centered at 538 nm with a band width at middle height of ca. 45 nm. Since both L and PL spectra are exactly the same, we may infer that emission comes from the same excited species, which was attributed to the transitions  $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$  of the ion Mn<sup>+2</sup>. Devices containing POMA were relatively stable when operating at low current, exhibiting an emission centered at 538 nm, color purity of 90.4% and CIE coordinates: x = 0,246 and y = 0,708. The latter suggests that these hybrid devices are good candidates for green emitting pixels on color screens.

**Key words:** Composite, Light Emitting Device, Blend, PANI, POMA, P(VDF-TrFE), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn.

## LISTA DE ABREVIACÕES

**AM** – Matriz ativa (**Active Matrix**).

**AMFPD** – Display de painel plano com matriz ativa (**Active Matrix Flat Panel Display**).

**AMLCD** – Display de cristal líquido com matriz ativa (**Active Matrix Liquid Crystal Displays**).

**BaS** – Sulfeto de bário (**Barium sulfide**).

**BaSO<sub>4</sub>** – Sulfato de bário (**Barium sulfate**).

**BaTiO<sub>3</sub>** – Titanato de Bário (**Barium titanate**).

**CaS** – Sulfeto de Cálcio (**Calcium sulfide**).

**CaSO<sub>4</sub>** – Sulfato de Cálcio (**Calcium sulfate**).

**CaWO<sub>4</sub>** – Tungstato de Cálcio (**Scheelite**).

**CGPM** – Conferência Geral de Pesos e Medidas (**Conférence Générale des Poids et Mesures**)

**CIE** - **Commission Internationale d l'Eclairage**.

**CMY** – Azul, magenta e amarelo (**Cyan, Magenta e Yellow**).

**CRT** – Tubo de raio catódico (**Cathode Ray Tube**).

**CSA** – Ácido Canforsulfônico (**Camphor Sulphonic Acid**).

**CVD** – Deposição de vapor químico (**Chemical Vapor Deposition**).

**DTA** – Análise térmica diferencial (**Differential Thermal Analysis**).

**DMF** - N,N-dimetilformamida (**N,N-dimethylformamide**)

**L** – Luminescência (**Luminescence**)

**EL** – Eletroluminescente (**Electroluminescence**).

**ELD** – Display eletroluminescente (**Electroluminescent Display**).

**FED** – Display de emissão por campo (**Field Emission Display**).

**FPD** – Display em forma de painel plano (**Flat Panel Display**).

**FTIR** – **Fourier Transform Infrared**.

**FTO** – Óxido de estanho dopado com flúor (**Fluorine Tin Oxide**).

**H<sub>2</sub>S** – Sulfeto de hidrogênio (**Hydrogen sulfide**).

**IBM** - **International Business Machines**

**ICP** – Polímero intrinsecamente condutor (**Intrinsically Conducting Polymers**).

**IESNA** – Sociedade Norte Americana de Engenharia de Iluminação (**Illuminating Engineering Society of North America**)

**ITO** – Óxido de estanho dopado com Índio (**Indium Tin Oxide**).

**LCD** - Display de cristal líquido (**Liquid Crystal Displays**).

**LDPE** – Polietileno de baixa densidade (**Low Density Polyethylene**).

- LED** – Diodo emissor de luz (**L**ight **E**mitting **D**iode).
- NMP** – N-metil-2-pirrolidona (N-methyl-2-pyrrolidinone).
- NTSC** - National Television System Committee.
- OLED** – Diodo emissor de luz orgânico (**O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode).
- OPEL** – Óxido de fósforo eletroluminescente (Oxide Phosphor Electroluminescence).
- PA** – Poliacetileno (Polyacetylene)
- PAI** – Poli (amida-imida) (Poli(amid-imid)).
- PANI** – Polianilina (Polyaniline).
- PDP** – Painel de plasma (**P**lasma **D**isplay **P**anel).
- PL** – Fotoluminescência (Photoluminescence)
- PMMA** – Polimetacrilato de metila (Poly(methyl methacrylate)).
- POMA** - Poli(*o*-metilanilina) (Poly(*o*-methoxyaniline)).
- PPV** - Poli(*p*-fenileno vinileno) (Poly(*p*-phenylene vinylene))
- PVC** – Poli(cloreto de vinila) (Poly(vinyl chloride))
- P(VDF-TrFE)** – Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (Poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene)).
- RF-sputtering** – (Radio-Frequency Sputtering)
- RGB** – Vermelho, Verde e Azul (**R**ed, **G**reen, **B**lue).
- SVGA** – (Super Video Graphics Array)
- SZF** – Silicato de Zinco Fosforoso (Zinc Silicate Phosphor).
- TFEL** – Dispositivos baseados em filmes finos eletroluminescentes (**T**hin **F**ilm **E**lectroluminescent **D**evelopments).
- TFT** – Transistor em forma de filme fino (**T**hin **F**ilm **T**ransistor)
- XGA** – (Extended Graphics Array)
- XRD** – Difração de raio-X (**X**-**R**ay **D**iffraction).
- ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – Galenato de zinco (Zinc galate).
- ZnO** – Óxido de Zinco (Zinc oxide).
- ZnS** – Sulfeto de Zinco (Zinc sulfide).
- Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** - Willemite.
- Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn** – Silicato de Zinco Dopado com Manganês (Manganese doped zinc silicate).

# CAPÍTULO 1

## 1. Introdução

Nas últimas décadas, tem sido crescente o interesse no desenvolvimento de telas planas baseadas em dispositivos emissores de luz, em substituição ao já centenário tubo de raio catódico, CRT. Neste contexto, o desenvolvimento da tecnologia de semicondutores baseada nos poliméricos orgânicos conjugados [1] e em sólidos moleculares orgânicos [2] tem se mostrado muito atrativa, pois possibilita a construção de dispositivos emissores de luz com estruturas relativamente simples, que implica em telas de baixa espessura, grandes áreas e baixo custo de produção, se comparado aos CRTs.

Apesar do grande desenvolvimento dos organo-poliméricos, os materiais baseados no silicato de zinco fosforoso, SZF, largamente utilizados nos CRTs, viabilizam a produção de estruturas emissoras com cores bem definidas no vermelho-verde-azul (RGB) o que possibilita uma larga composição de coordenadas CIE dentro do triângulo de cores, incluindo o branco [3]. Mesmo tendo suas propriedades catodoluminescente e fotoluminescente bem conhecidas, a fabricação de dispositivos eletroluminescentes com estes materiais só ocorreu recentemente [4-6]. Em geral, dispositivos fabricados com estes materiais apresentam alta luminescência, mas baixa condutividade elétrica fora dos domínios microcristalinos, sendo necessários altos potenciais elétricos para sua operação. Além disso, as técnicas empregadas na sua produção são relativamente complexas, envolvendo deposição por laser pulsado, RF sputtering e recozimento térmico (annealing) a altas temperaturas (acima de 700 °C), fatores estes que podem inviabilizar sua produção comercial. Assim, além de apresentar boa propriedade luminescente, os materiais potencialmente candidatos à aplicação como membranas ativas em telas, devem apresentar facilidade de processamento, propiciar baixo custo do produto final, ser leve e de preferência flexível, possibilitar a construção de telas de grande ângulo de visão e com grandes áreas, e, ainda, cobrir todo o espectro visível.

Os materiais inorgânicos com propriedades eletroluminescentes, fotoluminescentes e catodoluminescentes são conhecidos de maneira geral como materiais com tecnologia do fósforo, materiais eletronicamente ativos ou simplesmente materiais fosforosos [7,8]. A emissão de luz nestes materiais tem origem nas propriedades espectroscópicas intrínsecas da micro e macro estruturas. Suas características ópticas dependem fundamentalmente da composição, estrutura e características morfológicas das partículas do luminóforo, que é constituído basicamente por uma matriz hospedeira e um centro ativador [9,10]. Estes podem

ter as mais diversas composições químicas, mas de maneira geral são silicatos, germanatos e sulfetos dopados com Mn, Eu, Tb e Ce.

Além de sua aplicação em CRTs, que é a mais conhecida, existem muitas outras aplicações para materiais com a tecnologia do fósforo como, por exemplo, na construção de displays de emissão por campo, (Field Emission Display, FED), em telas de plasma (Plasma Display Panel, PDP), dispositivos de imagem por Raios-X (X-Ray Imaging Devices) na detecção de partículas alfa, beta e gama (Cintilação) e em muitas outras [11,12].

O silicato de zinco dopado com manganês,  $Zn_2SiO_4:Mn$ , é um dos materiais catodoluminescentes mais empregados na construção de telas de CRTs. É branco em seu estado natural e emite luz na região do verde quando excitado. Além de sua aplicação em CRTs, tem se estudado também a possibilidade de sua utilização na construção de dispositivos eletroluminescentes na forma de filme fino [13,4]. No entanto, a aplicação dos silicatos fosforosos como no caso específico do  $Zn_2SiO_4:Mn$ , diretamente em dispositivos eletroluminescentes apresenta sérios problemas, notadamente os relativos a recozimento (annealing), que é necessário para cristalizar o silicato de zinco, no controle da estequiometria e na extensão da área depositada. O recozimento, que deve ser realizado em temperaturas superiores a  $1000^\circ C$ , força a utilização de espessos substratos de cerâmica de alta resistividade elétrica, como o  $BaTiO_3$ , trazendo como consequência a necessidade de aplicação de voltagens muito altas para o funcionamento do dispositivo [14,15]. Além disso, as técnicas empregadas na deposição do  $Zn_2SiO_4:Mn$ , para formar filmes, são relativamente complexas e pouco utilizadas no meio industrial (deposição por laser pulsado, RF sputtering, DC magnetron sputtering, CVD (Chemical Vapor Deposition) etc).

Neste trabalho, foram construídos e caracterizados dispositivos semicondutores emissores de luz, híbridos, confeccionados com um novo compósito de blenda polimérica e SZF.

## CAPÍTULO 2

### 2. Fundamentos Teóricos

#### 2.1. Polímeros Convencionais

De forma resumida, polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas, denominadas meros, repetidas regularmente ao longo da cadeia unidas por ligações covalentes.

Na grande maioria dos polímeros industrializados a massa molar encontra-se entre  $10^4$  e  $10^6$  g/mol enquanto que em alguns produtos de origem natural podem-se encontrar valores muito mais elevados para a massa molar,  $10^8$  g/mol ou mais. As moléculas constituintes dos polímeros apresentam cadeias bastante longas, de dimensões entre 100 e 100.000 Å. Esses longos segmentos moleculares propiciam enlaçamentos e emaranhamentos, os quais alteram o espaço vazio (volume livre) entre as cadeias.

Podem-se encontrar também polímeros com massa molar mais baixa, da ordem de  $10^3$  g/mol. Esses polímeros, que geralmente apresentam um aspecto viscoso, são denominados oligômeros.

Às exsudações de plantas como as extraídas do tronco de pinheiros e mangueiras, dá-se o nome de resinas. Resinas são polímeros naturais que se apresentam sob a forma de gotas sólidas ou como líquidos muito viscosos, de cor amarelada transparente. O termo resina também é empregado para designar polímeros sintéticos que apresentem características semelhantes àquelas extraídas de algumas plantas.

A reação química que conduz à formação de polímeros é chamada de polimerização e aos compostos químicos suscetíveis de reagir para originar um polímero dá-se o nome de monômeros. A composição centesimal do polímero pode ser a mesma dos monômeros ou um pouco diferente, dependendo do tipo de reação que promoveu a interligação dos meros para formar a cadeia polimérica.

Em contraste com outras substâncias, os polímeros não são produtos homogêneos; contêm mistura de moléculas, de pesos variados, apresentando o que se chama de polidispersividade.

Os segmentos moleculares nos polímeros podem ser constituídos de um ou mais tipos de mero. Polímeros com apenas um tipo de mero na cadeia molecular é designado

homopolímero, enquanto que, polímeros com dois ou mais tipos de meros recebem a designação de copolímeros. Os monômeros que dão origem aos copolímeros são chamados de comonômeros. O P(VDF-TrFE)80/20, que utilizamos na confecção das blendas para os dispositivos estudados, é um exemplo de copolímero aleatório, com 80% em massa do comonômero fluoreto de vinilideno (VDF) e 20% em massa do comonômero trifluoretileno (TrFE) aleatoriamente dispostos na cadeia molecular.

As unidades químicas nos copolímeros podem seguir uma seqüência bem definida, com as unidades químicas diferentes dispostas de forma alternada, dando origem aos copolímeros alternados; podem também não seguir uma seqüência definida, dispondo-se ao acaso, originando os copolímeros aleatórios ou randômicos. Quando se alternam seqüências de unidades químicas iguais, o copolímero é denominado copolímero em bloco e, no caso particular desses blocos situarem-se como ramificações poliméricas partindo da cadeia principal da molécula, temos o copolímero graftizado ou enxertado [16].

O desenvolvimento dos plásticos modernos industriais foi dominado em 1950 por Karl Ziegler e Giulio Natta, ambos condecorados com o Prêmio Nobel em 1963. Paul Flory, por suas contribuições teóricas e experimentais no campo da físico-química das macromoléculas, também ganhou o Prêmio Nobel em Química, em 1974. Seu livro, *Principles of Polymer Chemistry*, publicado em 1953, é utilizado até os dias atuais [17].

Embora atualmente os materiais poliméricos sintéticos sejam utilizados em maior quantidade que qualquer outra classe de materiais, os polímeros saturados estudados por Staudinger, Flory, Ziegler e Natta, não mostravam interesse do ponto de vista dos materiais utilizados em eletrônica. Até então o uso dos polímeros era inviável para a tecnologia eletrônica em ascensão.

## **2.2. Polímeros Conjugados**

Em 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger descobriram os polímeros intrinsecamente condutores (ICPs) e a habilidade para dopar esses polímeros variando sua condutividade em todo o range entre isolante e metal. Esses polímeros abrem as portas a uma nova geração de materiais, que oferecem uma combinação única de propriedades não avaliadas em qualquer outra classe conhecida de materiais. A descoberta desses polímeros cria um novo campo de pesquisa na fronteira entre a química e a física da matéria condensada [17].

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICPs) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica em se entender esse novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Um grande impulso foi dado nos últimos anos na aplicação tecnológica destes materiais em baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biossensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, células fotovoltaicas, fotodetectores, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais etc [17-20].

Diferentemente dos polímeros saturados, nos quais todos os quatro elétrons de valência dos átomos de carbono estão envolvidos em ligações covalentes, os polímeros conjugados possuem uma configuração eletrônica fundamentalmente diferente. A ligação química em polímeros conjugados deixa um elétron não localizado (deslocado) para cada átomo de carbono constituinte da molécula, o elétron  $\pi$ . Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem que, no entanto, haja destruição das ligações necessárias à estabilidade da macromolécula.

O maior avanço na área desses plásticos condutores se deu após o ano de 1977, quando reações químicas de oxirredução foram aplicadas a um polímero orgânico intrinsecamente isolante, o poliacetileno (PA). Verificou-se que o poliacetileno, que tem uma condutividade elétrica intrínseca muito menor que  $10^{-3}$  S/m ou  $10^{-5}$  S/cm, podia se tornar altamente condutor por exposição a agentes redutores e oxidantes [19,20,22]. A condutividade exibida pelo poliacetileno plenamente dopado, oxidado ou reduzido, iguala-se à condutividade elétrica apresentada pelo cobre ( $10^7$  S/m). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico consistindo de um cátion polimérico (ou ânion) e um contraíon que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) [19]. O poliacetileno, no entanto, é bastante instável em atmosfera ambiente, apresentando por este motivo, pouca possibilidade de aplicação prática.

Os polímeros conjugados, quando não dopados, são sempre semicondutores ou isolantes elétricos [18].

### **2.2.1. Dopagem e Condução Elétrica em Polímeros Conjugados**

Polímeros com elétron  $\pi$  conjugado ao longo da cadeia molecular exibem propriedades eletrônicas tais como baixa energia de transições ópticas, baixos potenciais de ionização e altas afinidades eletrônicas. Essas características resultam numa classe de polímeros que

podem ser oxidados e reduzidos com maior facilidade que os polímeros convencionais. Os agentes de transferência de carga (dopantes) alteram radicalmente a condutividade do polímero, que pode passar facilmente de isolante para condutor elétrico. A condutividade elétrica de um polímero conjugado dopado atinge, em muitos casos, valores de condutividade próximos dos apresentados pelos metais inorgânicos [17].

O poliacetileno, um dos mais simples polímeros lineares conjugados, foi quem deu origem a essa nova classe de polímeros, os polímeros intrinsecamente condutores (ICPs). O estudo do transporte de portadores de carga elétrica por meio de medidas de transmissão no infravermelho longo indicou que a condutividade elétrica nesse polímero pode ser sistematicamente e continuamente variada num range de onze ordens de magnitude, exibindo transição metal-isolante para o polímero [18].

A condutividade elétrica nos polímeros metálicos resulta da existência de portadores de carga oriundos do processo de dopagem bem como da habilidade desses portadores em se locomoverem ao longo das ligações  $\pi$  nas cadeias macromoleculares. Conseqüentemente, os ICPs são bons condutores elétricos por duas razões:

- 1) O processo de dopagem é capaz de introduzir portadores de carga na estrutura eletrônica do polímero;
- 2) A atração de um elétron de uma unidade repetitiva pelo núcleo de uma unidade vizinha deixa um portador de carga elétrica não localizado ao longo da cadeia polimérica o que, conseqüentemente, altera a mobilidade do portador tridimensionalmente entre as cadeias do polímero.

A desordem da cadeia polimérica, no entanto, limita a condutividade elétrica do polímero. De fato, pesquisas direcionadas aos polímeros conjugados com melhora em sua ordenação estrutural indicaram melhora na mobilidade dos portadores com conseqüente aumento na condutividade elétrica do polímero dopado [17,19].

A dopagem de um polímero conjugado pode ser realizada por diversos meios diferentes: dopagem química, transferência de carga, dopagem eletroquímica, fotodopagem, dopagem em meios ácidos e básicos (protonação) e dopagem por injeção de carga na interface entre um contato metálico e um polímero semiconductor. A dopagem é um procedimento comum aos polímeros condutores sendo que cada um dos meios de dopagem possui suas características próprias [17].

Um polímero conjugado não dopado apresenta-se como um isolante ou semiconductor com valores de condutividade elétrica tipicamente entre  $10^{-8}$  e  $10^{-3}$  S/m. Durante o processo

de dopagem ele é convertido num polímero com condutividade metálica entre 1 e  $10^6$  S/m [18].

### 2.2.2. Polímeros Condutores

Um avanço significativo ocorreu em 1979 quando se descobriu que o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) também poderia ser dopado a valores elevados de condutividade elétrica. Isso demonstrou que o poliacetileno (PA) não era o único polímero a exibir tais propriedades; um número de novos sistemas condutores baseados em poliaromáticos incluindo o poli(sulfato de *p*-fenileno), polipirrol, politiofeno e polianilina também podiam ser dopados adquirindo condutividades elétricas elevadas.

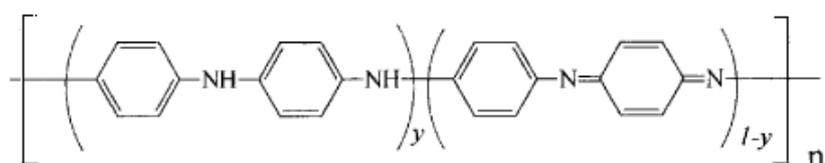
O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade elétrica, igualando-se à do cobre ( $10^7$  S/m). No entanto, outros polímeros têm sido extensivamente investigados devido à instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) do poliacetileno. Em contrapartida, a polianilina e a poli(*o*-metóxi anilina) (POMA), exibem boa estabilidade química em condições ambientes, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem e custo de produção relativamente baixo. Além disso, polianilinas orientadas uniaxialmente e com alto peso molecular já atingiram valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^6$  S/m, aproximando-se muito da apresentada pelo poliacetileno plenamente dopado. Todas estas vantagens viabilizam à polianilina várias aplicações tecnológicas, desenvolvidas, inclusive, industrialmente [19].

### 2.3. A Polianilina (PANI)

A polianilina é um importante polímero conjugado da classe dos ICPs. Tendo obtido valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^6$  S/m, para um polímero dopado de alto peso molecular uniaxialmente orientado, a polianilina e seus derivados têm recebido grande atenção nos últimos anos também por sua estabilidade química em atmosfera ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo de síntese. Essas vantagens viabilizam muitas aplicações tecnológicas para esse polímero [17-19]. A produção de diodos retificadores e junções p/n, transistores, dispositivos emissores de luz, células fotovoltaicas, baterias recarregáveis entre outros já vem sendo realizada ao longo dos últimos vinte anos. Pesquisas mais recentes, no entanto, mostraram a possibilidade da aplicação dos

polímeros eletrônicos no campo da nanociência. Nanofibras condutoras com diâmetro médio de 139 nm confeccionadas com polianilina dopada com ácido sulfúrico já foram sintetizadas por Alan G. MacDiarmid. Este feito evidencia a possibilidade futura de se produzir junções eletrônicas e dispositivos poliméricos significativamente menores que o diâmetro de um fio de cabelo humano [18].

As polianilinas representam uma classe de polímeros constituídos por unidades oxidadas e reduzidas repetidas alternadamente ao longo da cadeia polimérica. A composição química na forma de base é dada pela fórmula geral exibida na figura 2.1.



**Figura 2.1.** Estrutura química geral de polianilinas.

As estruturas denotadas por  $y$  e  $(1-y)$  na fórmula geral indicam as unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente [18,19]. Quando o valor de  $y$  for igual a 1, tem-se um polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênios amina. Se o valor de  $y$  for igual a zero estarão presentes no polímero somente nitrogênios imina e o polímero apresentar-se-á completamente oxidado. Os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina referem-se a diferentes graus de oxidação do polímero para  $y$  igual a 1, 0.5 e 0, respectivamente [18,19,21].

### 2.3.1. Processos de Síntese e Fatores Atuantes na Estrutura e Propriedades Elétricas de Polianilinas

A síntese química e a síntese eletroquímica constituem dois processos distintos para a obtenção da polianilina (PANI). Na síntese química convencional, pode-se utilizar uma variedade de agentes oxidantes e meios ácidos para a obtenção da PANI na forma de pó. A grande vantagem deste método reside na produção de grande quantidade de polímero com alto peso molecular e elevada pureza.

Na síntese eletroquímica a polimerização ocorre pela oxidação anódica do monômero anilina sobre um eletrodo de metal inerte, como, por exemplo, platina e ouro ou sobre um

eletrodo de vidro condutor. Nesse processo, a polianilina é sintetizada no eletrodo na forma de filme fino.

A síntese química, contudo, é a mais adequada para aplicações tecnológicas bem como para a realização de estudos sobre esse material.

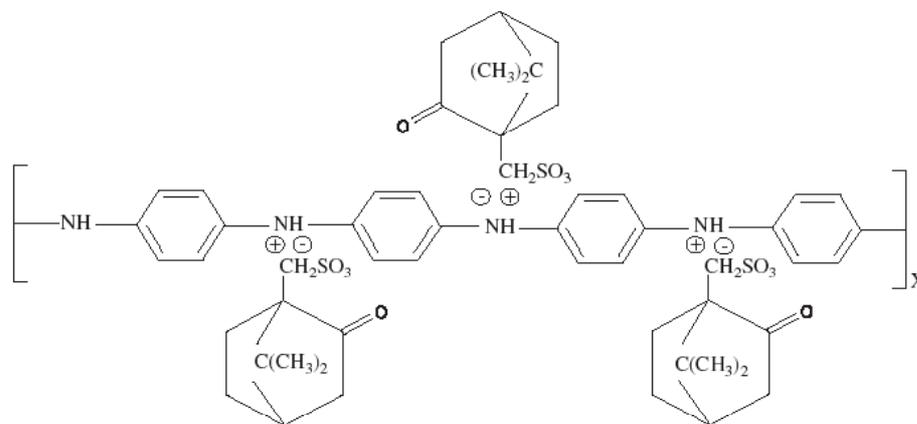
Várias das propriedades exibidas pelos polímeros condutores podem ser melhoradas com o aumento do peso molecular. A resistência mecânica e a condutividade elétrica desses materiais, por exemplo, crescem consideravelmente com o aumento da massa molecular do polímero. Por isso, a obtenção de massa molecular alta e controlável é extremamente desejável em tecnologia dos polímeros. Nesse contexto, foi desenvolvido para a polianilina um método de síntese que permite a obtenção de polímeros com massa molecular alta e controlável. Polianilinas com massa molecular na faixa de 50.000 a 400.000 g/mol foram obtidas por meio de síntese química, mantendo sua solubilidade e estabilidade química.

A estrutura e morfologia da polianilina podem ser influenciadas por vários fatores. A natureza do dopante utilizado, o nível de dopagem, o método de síntese e as condições de processamento do polímero constituem fatores preponderantes na determinação da pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, bem como na formação de estruturas amorfas e cristalinas no polímero. Medidas de difração de raios-X indicaram um grau de cristalinidade de até 50% para a polianilina [19].

### **2.3.2. Estados Permitidos de Oxidação**

Como pode ser observado da fórmula geral da polianilina em forma de base, figura 2.1, o polímero poderia, em princípio, existir num intervalo contínuo de estados de oxidação, desde o material completamente reduzido no estado de oxidação leucoesmeraldina, para o qual o valor de  $y$  é igual a 1, até o material completamente oxidado no estado de oxidação pernigranilina, para o qual  $y$  é igual a zero. Entretanto, foi mostrado por MacDiarmid que em solução com NMP (N-methyl 2-pyrrolidinone) e valores de  $y$  variando entre 0.5 e 1, somente dois cromóforos estão presentes, as espécies características de  $y = 0.5$  e  $y = 1$ , esmeraldina e leucoesmeraldina, respectivamente. Todos os estados de oxidação intermediários consistem, a nível molecular, de uma mistura dos cromóforos característicos desses dois estados. O mesmo fenômeno ocorre para valores de  $y$  variando entre 0 e 0.5; obtêm-se as espécies esmeraldina para  $y = 0.5$  e pernigranilina para  $y = 0$ , enquanto os estados de oxidação referentes aos valores intermediários de  $y$  são constituídos da mistura desses dois cromóforos [18].

As polianilinas guardam uma posição especial entre os polímeros condutores em que seu mais alto valor de condutividade elétrica para a forma dopada pode ser obtido por dois processos químicos completamente diferentes – dopagem oxidativa e dopagem por ácido protônico. A dopagem por ácido protônico da base esmeraldina (pó azul escuro de brilho metálico) em solução aquosa de HCl 1M (pH~0) resulta na protonação completa dos átomos de nitrogênio imina, dando origem ao sal hidrocloreto de esmeraldina completamente dopado (pó de cor verde escuro). Os valores de condutividade elétrica apresentados por este sal são cerca de 10 ordens de grandeza mais elevados que aqueles apresentados pela polianilina não dopada [18].



**Figura 2.2.** Estrutura, baseada em análises de FTIR, para a PANI dopada com CSA [39].

Na figura 2.2 a estrutura da polianilina protonada com CSA pode ser observada. Nesse processo não há alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica, diferentemente do que ocorre em reações de oxidação e redução [19].

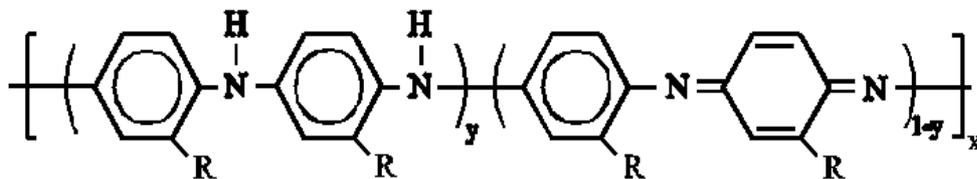
A polianilina alcança os maiores valores de condutividade elétrica para o estado de oxidação esmeraldina. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação no qual o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante.

A condutividade do material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. *É importante salientar que a polianilina possui os maiores valores de condutividade já alcançados na literatura para um polímero condutor estável em atmosfera ambiente* [19].

A desprotonação do polímero ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH<sub>4</sub>OH 0,1M, por exemplo).

## 2.4. A Poli(*o*-metóxi anilina) (POMA)

A POMA é um dos polímeros derivados da PANI. Na figura 2.3 pode ser observada a estrutura química dos derivados da PANI. Grupos laterais (R) são substituídos nos anéis quininas e benzenoides, aumentando consideravelmente a solubilidade desses materiais em solventes orgânicos. Quando R é um grupo metóxi, (-OCH<sub>3</sub>), o polímero resultante é a poli(*o*-metóxi anilina) (POMA). Por apresentar alta estabilidade química e facilidade de obtenção, a POMA é um dos derivados mais empregados como elemento ativo em sensores e dispositivos eletrônicos.



**Figura 2.3.** Estrutura química da POMA.

A principal característica deste derivado é sua alta solubilidade em solventes orgânicos como clorofórmio, N,N-dimetilformanida (DMF), a N,N-dimetilacetamida (DMA), o 1-Metil-2-pirrolidona (NMP), entre outros. Essa facilidade de solubilidade possibilita um meio simples e prático para o processamento de filmes auto sustentáveis [41].

## 2.5. Materiais com a Tecnologia do Fósforo

Os materiais inorgânicos com propriedades eletroluminescentes, fotoluminescentes e catodoluminescentes, conhecidos de maneira geral como materiais com tecnologia do Fósforo, são, provavelmente, o tipo mais antigo de materiais eletronicamente ativos. Esses materiais apresentam elevada performance em tubos de raios catódicos e, mais recentemente, a evolução de tais materiais os habilitou a aplicações mais sofisticadas, como em painéis eletroluminescentes [7].

Materiais fosforosos, geralmente na forma de pó ou filmes policristalinos, englobam uma grande variedade de diferentes componentes inorgânicos. Com poucas exceções, eles são altamente isolantes e, devido o alto “gap” de energia entre suas bandas de condução e valência, da ordem de 3 a 6 eV, eles são transparentes à sua própria luz gerada internamente. Qualquer condutividade significativa que possa existir nesses materiais é geralmente do tipo-n.

Embora quase todos os fósforos emitam luz quando excitados por radiações ultravioletas com comprimento de onda apropriado (fotoluminescência), um número limitado de espécimes pode ser eficientemente excitados por bombardeamento de elétrons (catodoluminescência) e um número mais restrito ainda pode servir como fontes de luz eletroluminescentes.

O primeiro fósforo sintetizado resultou de esforços de um sapateiro italiano, V. Cascariolo, que, em 1603, com o intuito de produzir um metal precioso, aqueceu uma mistura de carvão e minério de sulfato de bário. O resultado, BaS, atraiu a atenção das pessoas e cientistas da época pelo brilho que apresentavam no escuro após serem expostos a luz do Sol. Em 1700, o CaS, um material que exibia a mesma propriedade atraente do BaS, foi similarmente sintetizado por F. Hoffman, um médico alemão, com carvão e gypsum (consistindo de  $\text{CaSO}_4$ ). Embora esses materiais gerassem muita curiosidade devido ao seu “armazenamento de luz”, eles se degradavam com a umidade do ar exalando um odor muito forte e não encontraram uso prático.

Por volta de 1750, J. G. Lehmann e C. G. Hoffman encontraram amostras naturais de ZnS fosforescente. O ZnS luminescente foi sintetizado pela primeira vez em 1866 por T. Sidot. Sidot aqueceu ZnO num fluxo contínuo de  $\text{H}_2\text{S}$ , dando origem ao primeiro fósforo estável em atmosfera ambiente feito pelo homem. Logo em seguida, 1886, o químico francês, Verneuil, mostrou que o CaS não apresentava propriedades luminescentes na sua forma pura, porém, quando traços de bismuto eram adicionados, ele passava a ser um fósforo luminescente. A adição de traços de metais em ZnS foi brevemente reconhecida e, em 1890, P. Lenard firmou o conceito de centro ativador ou luminescente consistindo de átomos distintos (ou grupos de átomos) no qual a luz era gerada [7].

Na época da invenção do tubo de raio catódico por F. Braun em 1897, algumas amostras de uma infinidade de outros minerais, como, por exemplo, willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) e scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) exibiram eficiente luminescência quando excitados por radiação ultravioleta ou por elétrons acelerados numa descarga de gás. Foi por volta de 1930 e nos anos seguintes, quando novos requerimentos foram impostos aos fósforos e a importância dos CRTs para televisores, radares e outras aplicações tornaram aparentes, que um maior esforço se deu na pesquisa para melhorar tais materiais.

Em 1936, Destriau descobriu a possibilidade de gerar luz por aplicação direta de um campo elétrico sobre o fósforo, fenômeno conhecido por eletroluminescência.

Embora a pesquisa voltada à elaboração de novos fósforos e no melhoramento daqueles já conhecidos continue atualmente, a ênfase nos anos recentes, independentemente da aplicação, tem sido na incorporação de terra-rara nos materiais ativadores. Tais fósforos

possuem importantes vantagens, incluindo estreita banda de emissão que pode ser facilmente filtrada, alta eficiência, baixa saturação no brilho e elevado tempo de vida, bem como a habilidade em se operar esses fósforos em temperaturas relativamente altas [7].

### 2.5.1. O $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$

Intensivas pesquisas têm sido realizadas para melhorar as propriedades físicas, químicas e fotoluminescentes do  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  através de novos processos de síntese e da otimização da matriz hospedeira e da espécie ativadora. Fósforos com alta eficiência quântica, boa pureza na cor emitida e tempo de decaimento próprios são extremamente desejáveis para a construção de PDPs coloridos com alta definição.

Tae Hwan Cho e Ho Jung Chang [9] propuseram, recentemente, um novo processo de síntese para o silicato de zinco dopado com manganês. Até então, o  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$  comercial era fabricado principalmente pelo método de reação no estado sólido, que dava origem a silicatos com grãos de formato retangular e tamanho aproximado de 1 a 7  $\mu\text{m}$ . Contudo, o método de reação no estado sólido exibe algumas desvantagens tais como elevada temperatura de fusão ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ) e dificuldades em se controlar o tamanho e o formato das partículas, embora o método seja bastante simples. Novos métodos de fabricação têm sido estudados na tentativa de se superar esse problema (*hydrothermal, sol-gel e fume pyrolysis methodo*). A alta complexidade exibida por esses métodos, no entanto, tornava inviável a comercialização do material.

O método novo de síntese proposto por Cho e Chang (método de reação por solução) produziu silicato com grãos arredondados e menores (de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro) capazes de exibir maior intensidade fotoluminescente que os grãos retangulares e maiores obtidos pelo método convencional de reação no estado sólido [9]. Esses resultados são atribuídos a maior eficiência quântica obtida através da supressão do espalhamento da luz incidente e maior densidade das partículas no volume, que resulta em maior emissão por unidade de área [23]. O trabalho de Cho e Chang [9] também aborda estudos sobre o espectro de emissão, estrutura cristalina e o tempo de decaimento desses silicatos em função da temperatura de queima (*firing temperature*) e da concentração da espécie ativadora.

Os resultados sugerem que a cristalinidade do silicato de zinco dopado com manganês pode ser melhorada com o aumento da temperatura de fusão. Análises de difração de raios-X (XRD) de amostras do fósforo mostraram que fósforos verdes de boa qualidade podem ser

sintetizados a temperaturas de fusão menores pelo método de reação em solução que pelo método de reação no estado sólido.

Amostras preparadas pelo método de reação em solução e pelo método de reação no estado sólido exibiram aumento significativo na intensidade de emissão quando a temperatura de queima aumentava.

Até o presente, é difícil descrever a razão pela qual o fósforo de maior cristalinidade preparado pelo método de reação no estado sólido exibiu menor intensidade de emissão. Talvez, a intensidade de emissão dos fósforos seja mais grandemente afetada pelo formato da partícula e distribuição de tamanhos que pela cristalinidade apresentada.

Foi mostrado que a pureza na cor aumentava com o aumento da concentração de Mn, embora a intensidade diminua além de um dado valor de concentração. Conseqüentemente, não há uma relação direta entre pureza de cor e concentração da espécie ativadora [9].

Em 1990, Minami et al. depositou um filme fino de  $Zn_2SiO_4:Mn$  em uma camada de  $BaTiO_3$  e, sobre o filme de silicato, introduziu um eletrodo condutor transparente de  $ZnO:Al$  obtendo um dispositivo capaz de exibir uma emissão eletroluminescente (EL) com eficiência de 0,78 lm/W. Neste trabalho o  $Zn_2SiO_4:Mn$  foi depositado por sputtering e subseqüentemente recozido (annealed) em argônio a uma temperatura de aproximadamente 1000°C para alcançar a cristalização. Estes dispositivos dependem da transferência de elétrons através da camada de fósforo em um campo elétrico AC, de forma que estes elétrons ultrapassam as armadilhas de um lado da camada de fósforo, atingem energias de nível óptico ( $> 2$  eV) que causam excitação do dopante Mn e depois são aprisionados na interface oposta da camada de fósforo. Durante o ciclo de campo elétrico reverso, os elétrons re-excitam o dopante Mn enquanto retornam para a interface original. O processo se repete e, para altas freqüências ( $> 60$  Hz), a emissão de luz parece ser contínua. O campo elétrico requerido pela camada de fósforo é superior a  $2 \times 10^8$  V/m [24].

## 2.5.2. Fósforos com Outros Centros Ativadores e Outras Matrizes Hospedeiras

Outros fósforos ativados pelo manganês com emissão no verde, incluindo o  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  e o  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ , têm sido desenvolvidos. Fósforos eletroluminescentes com emissão no vermelho foram descobertos. O primeiro material,  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , alcançou uma eficiência de 0,38 lm/W e mostrou que terra rara como dopantes podem ser usados como ativadores efetivos em OPEL (óxido de fósforo eletroluminescente). Recentemente, o fósforo  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  foi desenvolvido pela TDK Corp. com resultados de eficiência superiores a 0,9 lm/W. Conseguiu-se, também, excelente emissão no amarelo com fósforos da família  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{GeO}_2)_x:\text{Mn}$ . Eficiências maiores que 10 lm/W foram reportadas para esses fósforos emissores no amarelo [24].

A modificação na fórmula do fósforo eletroluminescente verde  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  para  $\text{Zn}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Mn}$  induz uma diminuição na temperatura de processamento desse material. Com  $x = 0,5$ , uma excelente emissão no verde a 0,8 lm/W foi obtida com uma temperatura de recozimento (annealing) mais baixa, de 700 °C.

Por muitos anos os óxidos de fósforo vêm sendo utilizados em displays na forma de pó. Silicatos formam um amplo grupo desses fósforos, dos quais o  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  e o  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  são bem conhecidos. O  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  cristaliza na estrutura fenacita (phenacite structure) e possui emissão verde característica com pico em 525 nm. Um método típico de preparação deste fósforo consiste na fusão do ZnO e  $\text{SiO}_2$  com aproximadamente 2% de MnO numa temperatura entre 1000°C e 1400°C.

Contudo, um novo processo foi desenvolvido para sintetizar filmes finos de  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  a temperaturas relativamente mais baixas. Esse processo envolve a adição de pequena quantidade de fluxo de LiF para os reagentes e fusão da mistura dos pós a temperatura entre 800 e 850°C, em atmosfera de argônio. A fotoluminescência dos produtos da reação, por uma fonte de excitação UV a 254 nm conduz a emissão de luz verde.

Novas investigações para melhorar os óxidos de fósforo eletroluminescentes (OPEL) estão sendo realizadas. Fluxo de LiF tem sido usado para aumentar a cristalização dos silicatos de zinco. Cádmio tem sido empregado para melhorar a cristalização dos galenatos de zinco ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ). Óxido de gálio tem sido usado para diminuir o campo elétrico requerido em dispositivos eletroluminescentes.

Existe um interesse contínuo em materiais baseados em óxidos de fósforo EL. O uso de recozimento hidrotérmico (hydrothermal annealing) para a deposição de germanato de zinco dopado com manganês em substratos de plástico tem sido reportado [24].

## **2.6. Dispositivos Eletroluminescentes (ELDs)**

### **2.6.1. Histórico**

Com os avanços contínuos na tecnologia da comunicação, os estudos direcionados aos displays se intensificaram. Deu-se início a uma busca incessante a displays capazes de exibir melhores performances como, por exemplo, realce no brilho e contraste, aumento de resolução e variação de cores e diminuição de peso e espessura, além de propiciarem poder de consumo e custo reduzido.

Display eletroluminescente (ELD) é um termo genérico relacionado a quatro tipos diferentes de dispositivos; diodos emissores de luz (LEDs) orgânicos ou inorgânicos, dispositivos utilizando pós de materiais com a tecnologia do fósforo, dispositivos eletroluminescentes baseados em filmes finos (TFEL) e dispositivos eletroluminescentes com dielétricos espessos. A operação de um ELD, como o próprio nome sugere, é baseada num fenômeno chamado eletroluminescência ou “emissão fria” de luz por um material eletroluminescente exposto a um campo elétrico. Henry Round foi o primeiro a observar esse fenômeno em 1907 passando corrente elétrica através do carbeto de silício, SiC. Em 1936, Georges Destriau, talvez a primeira pessoa a usar a terminologia “eletroluminescência”, reportou a emissão de luz em pó de sulfeto de zinco (ZnS) submetido a uma diferença de potencial elétrica. Em 1950, G&E Sylvania criou a primeira lâmpada eletroluminescente cerâmica, que consiste de um dielétrico e uma camada de fósforo emissora de luz encerrados entre duas superfícies condutoras. Esta tentativa de se comercializar a tecnologia eletroluminescente falhou devido ao baixo tempo de vida apresentado pelos produtos. Este fracasso foi um indicativo da carência de um estudo sistemático e mais aprofundado direcionado aos fenômenos físicos envolvidos no funcionamento de tais dispositivos.

Em 1960, Vlasenko e Popkov descobriram a primeira forma prática dos ELDs, agora conhecidos como TFELs. Os displays TFELs são tipicamente fabricados num substrato de vidro ou cerâmica como um empilhamento de várias camadas por meio de técnicas como electron-beam ou thermal evaporation, atomic-layer epitaxy, sputtering deposition ou por

meio de combinações dessas técnicas. O dispositivo consiste de um fósforo policristalino encerrado entre duas camadas, simples ou empilhadas, de um dielétrico. Do lado de fora de uma das camadas de dielétrico encontra-se uma série de eletrodos dispostos em linhas e, externamente a outra camada, eletrodos dispostos em colunas. Tem-se assim uma matriz de eletrodos com linhas de um dos lados da camada de fósforo e colunas do outro, formando os pixels do dispositivo. Utilizava-se óxido de estanho e índio (ITO) como eletrodo frontal e Al como eletrodo oposto. Displays TFEL com dupla camada isolante conduzidos por tensão AC foram, pela primeira vez, introduzidos pela Sharp Corp. em 1974. Os sulfetos de fósforo, usados em dispositivos TFEL, são compostos por ZnS dopado com Mn, responsáveis por uma eficiente emissão no amarelo quando o dispositivo é submetido a um campo elétrico da ordem de 1,5 MV/cm. Os elétrons nesse dispositivo são acelerados pelo campo elétrico estabelecido entre os seus eletrodos e colidem com a rede cristalina do filme de ZnS:Mn, excitando os centros luminescentes e, conseqüentemente, provocando a emissão de luz através do eletrodo de ITO.

Um dos primeiros esforços para se comercializar displays eletroluminescentes foi dado pela Sigmatron. Embora os dispositivos apresentassem razoável emissão de luz monocromática, sua aceitação no mercado foi muito pequena, devido, sobretudo, a falta de fidelidade do dispositivo para ser comercializado em larga escala.

Quase duas décadas de pesquisa foram necessárias para se obter a primeira aplicação industrial dessa tecnologia. Em 1978, televisores monocromáticos EL foram fabricados pela Sharp, seguida por uma imersão no mercado de computadores em 1985. Na mesma época, a Planar Systems emergiu como a maior produtora de displays EL do mundo, providenciando seus displays para a Data General Laptops.

A dificuldade em se fazer os dispositivos exibirem mais de uma cor, no entanto, sempre foi um assunto de relevância à tecnologia dos TFELs. Em 1981, Okamoto reportou que ZnS dopado com terra-rara poderia ser usado na camada de fósforo de um dispositivo TFEL para produzir as cores vermelho, verde e amarelo [25]. Um protótipo de um “multi-colour EL display” utilizando camadas de fósforo de ZnS:Mn (sulfeto zinco dopado com manganês) e ZnS:Tb (sulfeto de zinco dopado com térbio) foi demonstrado em 1984 por William Barrow e sua equipe [25].

Em 1986, Shosaku Tanaka e seu grupo introduziram o conceito de “colour-by-white TFEL device” que geraria uma larga banda luminescente da qual se extrairiam as três cores primárias utilizando um filtro passivo. A maior parte da potência de emissão nesses

dispositivos era desperdiçada para se conseguir a cor referida, essa foi a maior desvantagem oferecida por esses dispositivos.

Avanço significativo veio em 1993, quando suficiente eficiência na emissão de azul pelo SrS:Cu (sulfeto de estrôncio dopado com cobre) foi encontrada. No mesmo ano, ocorreu a produção comercial de “full-colour ELD” pela Planar na forma de microdisplays com matriz ativa (AM) [25].

O desenvolvimento de displays TFEL ganhou significativo ímpeto em 1997, quando a iFire Technologies demonstrou a estabilidade no azul emitido pelo SrS:Ce, que, filtrado, exibiu os valores (0.15, 0.15) para as coordenadas do triângulo de cores.

Apesar do recente progresso da tecnologia eletroluminescente inorgânica na forma de um dispositivo protótipo com vídeo “full-colour” de 17 polegadas, os dispositivos “full-colour” são presentemente somente disponíveis em pequenos formatos com design AM.

O primeiro OLED foi fabricado por Chiang Tang e Stephen VanSlyke do grupo Eastman Kodak's R & D em 1989. Em 1990, Burroughes e seu grupo fabricaram o primeiro dispositivo eletroluminescente no polímero conjugado PPV. Muitos grupos de pesquisadores, encorajados por essa descoberta, conduziram o desenvolvimento de OLEDs para várias aplicações como flat panel displays (FPD) [25].

## **2.6.2. Realizações Recentes de ELDs**

O fenômeno da eletroluminescência tem atraído a curiosidade de cientistas há mais de um século. Dessa curiosidade nasceu uma poderosa tecnologia utilizada na área industrial, militar e de equipamentos médicos. Os displays TFELs e LEDs inorgânicos contribuíram para o crescimento do mercado do flat panel display com materiais orgânicos (OLEDs).

A tecnologia dos OLEDs, desenvolvida especialmente na América do Norte, pode ser encarada como uma tecnologia alternativa a dos LCDs. Um significativo progresso vem sendo realizado nas áreas de melhoria dos contatos responsáveis pela injeção de carga no dispositivo, no desenvolvimento de novos métodos de dopagem e no uso de fósforos de maior eficiência, no uso de novos “designs” para os dispositivos, na aplicação de processos mais avançados para encapsulamento etc. A tecnologia dos OLEDs tem demonstrado grande potencial pois possibilita o emprego da tecnologia da impressão por jato de tinta na construção de displays de alta resolução, flexíveis, policromáticos e de grande área. Bons

resultados foram obtidos com relação à eficiência (~20%), aumento de contraste e legibilidade dos dispositivos estendendo seu potencial para o uso em aplicações comerciais e militares.

Em 1997, a Pioneer Corp. e a Tohoku Pioneer Corp. juntamente iniciaram a primeira produção comercial de painéis OLEDs monocromáticos com matriz ativa para sistemas de áudio automotivo. Em 1999, o mesmo grupo iniciou a produção em massa de um dispositivo com quatro cores. A próxima grande novidade na área dos OLEDs viria em 2001, quando a Sony desenvolveu 13'' SVGA AM "full-colour small-molecule" baseado em displays com um pixel por cada  $0.33\text{mm}^2$ . O mais recente progresso dos LEDs orgânicos está associado com a fabricação de um "full-colour polymer-based 17'' XGA proof-of-concept display", com  $1280 \times 768$  pixels, 64 níveis de escala de cinza, pela Toshiba Matsushita Display em abril de 2002 e o desenvolvimento de um 20'' "prototype driven by super- $\alpha$ -Si TFTs" pela IBM [25].

## 2.7. Radiometria

À ciência responsável por quantificar as radiações eletromagnéticas em qualquer região do espectro, dá-se o nome de Radiometria.

Na prática, porém, o termo é comumente limitado às radiações correspondentes a um intervalo de frequências situado, aproximadamente, entre  $3 \times 10^{11}$  e  $3 \times 10^{16}$  hertz. Neste intervalo estão presentes os comprimentos de onda situados entre 0.01 e 1000  $\mu\text{m}$ , incluindo, portanto, a região ultravioleta, visível e infravermelha do espectro eletromagnético.

As medidas radiométricas são realizadas mediante uso de materiais e equipamentos adequados como, por exemplo, os termopares, bolômetros, foto-diodos, tintas e emulsões fotossensíveis, fotomultiplicadoras e dispositivos eletronicamente ativos (charge-couple devices) entre outros [26-28].

### 2.7.1. Grandezas e Unidades Radiométricas

#### 2.7.1.1. Energia Radiante

A energia radiante refere-se à quantidade total de energia transmitida, coletada ou transferida num processo de radiação. É simbolizada por  $Q$  e medida em joule no SI.

### 2.7.1.2. Fluxo Radiante (Potência Radiante)

Fluxo ou potência radiante é a taxa de variação temporal da energia radiante ( $Q$ ). É simbolizado por  $\phi$  e definido como:

$$\phi = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

O fluxo radiante é dado em joule por segundo (watt).

### 2.7.1.3. Excitância Radiante

Excitância radiante é a grandeza utilizada para a medida do fluxo radiante que esteja deixando um elemento de área de uma referida superfície. Simbolizada por  $M$ , a excitância radiante é medida, no SI, em watt por metro quadrado.

É definida como:

$$M = \frac{d\Phi}{dA} \quad (2)$$

Excitância radiante é a energia radiante saindo do elemento de área, em qualquer direção, por unidade de tempo e de área.

### 2.7.1.4. Intensidade Radiante

Intensidade radiante, simbolizada por  $I$  e medida em watt por esferorradiano no SI, é por definição a quantidade de energia radiante que uma fonte pontual (ou um elemento infinitesimal de uma fonte extensa) é capaz de emitir por unidade de tempo por unidade de ângulo sólido ou, simplesmente, a quantidade de fluxo radiante emitido por unidade de ângulo sólido. Fontes capazes de emitir a mesma intensidade radiante em todas as direções são denominadas uniformes.

A intensidade radiante pode ser representada pela expressão

$$I = \frac{d\phi}{d\omega} \quad (3)$$

onde  $d\omega$  é o diferencial de ângulo sólido do cone elementar de radiação na direção especificada.

*\*Muitos físicos usam erroneamente o termo intensidade, cuja unidade no sistema internacional é o watt por esferorradiano, quando, a rigor, deveriam se referir à densidade de fluxo radiante que é dada, no SI, em watt por metro quadrado [27].*

### 2.7.1.5. Radiância

Radiância, simbolizada por  $L$ , é definida como sendo a grandeza física responsável por medir o fluxo (potência) radiante que chega ou sai de um ponto de uma determinada superfície, por unidade de área projetada, por unidade de ângulo sólido. Sua unidade de medida no SI é o watt por metro quadrado por esferorradiano.

Tem-se, então, que a expressão para a radiância é:

$$L = \frac{d^2\Phi}{[dA(d\omega \cos\theta)]} \quad (4)$$

onde  $dA$  é um elemento de área de uma superfície que esteja recebendo ou emitindo radiação.

É importante lembrar que a unidade metro quadrado refere-se à área projetada ( $dA \cos\theta$ ) e não à área da superfície que está recebendo ou emitindo a radiação. Isto significa que um pequeno pedaço da superfície, quando visto frontalmente por uma fonte, coleta mais energia que o mesmo pedaço visto sob outros ângulos. *Radiância é, portanto, função da posição e da direção da fonte com respeito à superfície irradiada.*

A integral dessa grandeza em relação à área e ao ângulo sólido fornece a energia em joules que o elemento de área está recebendo ou cedendo a cada segundo [26,27,28,29].

## 2.8. Fotometria

À ciência quantitativa responsável pela medida da luz (radiações eletromagnéticas detectáveis pelo olho humano), dá-se o nome de fotometria. A fotometria fica, assim, restrita a um intervalo de comprimentos de onda em torno de 380 a 780 nm e, pode, justamente, ser considerada como sendo a radiometria ponderada pela resposta espectral do olho humano.

Contudo, a fotometria pode ser dividida em fotometria visual e fotometria física. A fotometria visual usa o próprio olho como detector, fazendo-se a média das respostas obtidas por muitos observadores sob condições controladas. A fotometria física, por sua vez, faz uso de detectores de radiação construídos para imitar a resposta espectral do olho humano.

### 2.8.1. Grandezas e Unidades Fotométricas

Os símbolos utilizados em fotometria e em radiometria são os mesmos, exceto pelo subscrito “v” adicionado nas unidades fotométricas para denotar “visual”.

#### 2.8.1.1. Energia Luminosa

Energia luminosa é a energia radiante pesada fotometricamente. É simbolizada por  $Q_v$  e medida em lumen.segundo (lm.s) no SI.

#### 2.8.1.2. Fluxo Luminoso ou Potência Luminosa

O fluxo luminoso é simbolizado por  $\phi_v$  e medido em lumens (lm), uma unidade derivada do SI. Por definição, um lumen é o fluxo luminoso emitido em uma unidade de ângulo sólido por uma fonte de luz puntiforme e isotrópica com intensidade de uma candela (cd). Dessa forma,  $1\text{cd} \equiv 1\text{lm/sr}$ . Uma fonte isotrópica com uma candela de intensidade emite, no espaço ao seu redor, um fluxo luminoso total de  $4\pi$  lumens. Para a determinação do fluxo total emitido por uma fonte não isotrópica, contudo, faz-se uso de um método empírico, que consiste em integrar numericamente, sobre uma esfera inteira, os valores de intensidade adquiridos mediante o uso de um goniômetro fotométrico (goniophotometer).

É definido como:

$$\Phi_v = \frac{dQ_v}{dt} \quad (5)$$

O fluxo luminoso corresponde ao equivalente fotométrico do fluxo radiante.

A razão entre o fluxo luminoso e o fluxo radiante de uma amostra qualquer é, por definição, a eficiência luminosa dessa amostra dada em lumens por watt:

$$\eta = \frac{\phi_v}{\phi} \quad (6)$$

### 2.8.1.3. Excitância Luminosa

Excitância luminosa ( $M_v$ ), medida em lux ( $1 \text{ lm/m}^2$ ) no SI, é o equivalente fotométrico da excitância radiante. Tem-se, por definição:

$$M_v = \frac{d\Phi_v}{dA} \quad (7)$$

A excitância luminosa é uma grandeza de considerável importância em engenharia de iluminação [26-30].

### 2.8.1.4. Intensidade Luminosa

Originalmente, cada país tinha a sua própria unidade de intensidade luminosa e, via de regra, essa unidade era de difícil reprodutibilidade. Em 1909, contudo, laboratórios Britânicos, Franceses e Norte Americanos deram início à unificação desta unidade. Criou-se então a chamada candela internacional que correspondia à intensidade luminosa emitida por lâmpadas com filamentos de carbono. Por muitos anos essas lâmpadas, guardadas em galerias do “National Bureau of Standards”, constituíram o padrão fotométrico primário dos Estados Unidos, entre outros países.

Todavia, um padrão fotométrico que dependesse da estabilidade de lâmpadas incandescentes não era algo satisfatório. As propriedades de um corpo negro, por outro lado, estabeleceram, em 1933, uma solução teoricamente perfeita. Assim, adotou-se que a nova unidade fotométrica, a “new candle”, seria baseada na emissão luminosa de um corpo negro a 2045 K. O corpo negro construído para tal propósito foi chamado de radiador Planckiano e, mostrou-se, também, inapropriado para constituir um padrão fotométrico [30].

Por causa das dificuldades experimentais apresentadas pelo radiador de Planck em elevadas temperaturas e, com as novas possibilidades oferecidas pela radiometria, a CGPM (General Conference on Weights and Measures) adotou em 1979 uma nova definição para a candela:

“Candela é, por definição, a intensidade luminosa emitida por uma fonte pontual teórica que emite radiação monocromática com frequência de  $540 \times 10^{12}$  Hz (aproximadamente 555nm) e tem uma intensidade radiante de 1/683 watts por esferorradiano na direção da medida”.

A intensidade luminosa, medida em lumen por esferorradiano (candela) no SI, é representada pela expressão

$$I_v = \frac{d\phi_v}{d\omega}. \quad (8)$$

### 2.8.1.5 Luminância

Luminância é a radiância pesada fotometricamente. Em termos de percepção visual, o que percebemos é a luminância, que é uma medida aproximada do brilho apresentado por uma superfície quando a vimos sob determinado ângulo.

A luminância é simbolizada por  $L_v$  e medida em nit no SI, que corresponde a  $1 \text{cd/m}^2$  ou  $1 \text{lm/m}^2 \cdot \text{sr}$ . Essa grandeza é frequentemente utilizada para quantificar o brilho de superfícies emissoras ou refletoras de luz.

Valores típicos de luminância estão apresentados na tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Valores típicos de luminância [30].

| Fonte                                | Luminância( $\text{cd/m}^2$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Superfície do Sol                    | $2 \times 10^9$               |
| Filamento de tungstênio a 2700 K     | $10^7$                        |
| Papel branco iluminado com luz solar | 25.000                        |
| Lâmpada fluorescente                 | 6.000                         |
| Chama de uma vela                    | 5.000                         |
| Céu limpo                            | 3.200                         |
| Superfície da Lua                    | 2.900                         |
| Papel branco sob a luz da Lua        | 0,03                          |

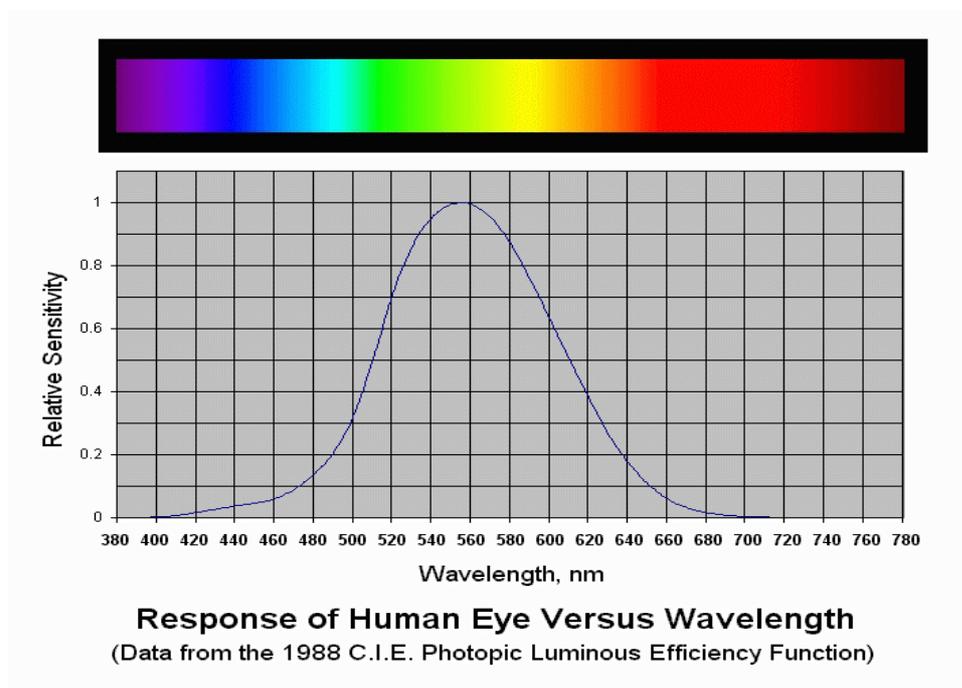
Na tabela 2.2 é feita uma comparação entre unidades fotométricas e radiométricas:

**Tabela 2.2.** Comparação entre unidades radiométricas e fotométricas.

| Quantidade  | Radiométrica         | Fotométrica                                     |
|---|----------------------|---|
| Potência  | Watt(W)              | Lumen(lm)                                       |
| Potência por unidade de área                              | W/m <sup>2</sup>     | lm/m <sup>2</sup> = lux (lx)                    |
| Potência por unidade de ângulo sólido (intensidade)       | W/sr                 | lm/sr = candela (cd)                            |
| Potência por unidade de área por unidade de ângulo sólido | W/m <sup>2</sup> .sr | lm/m <sup>2</sup> .sr = cd/m <sup>2</sup> = nit |

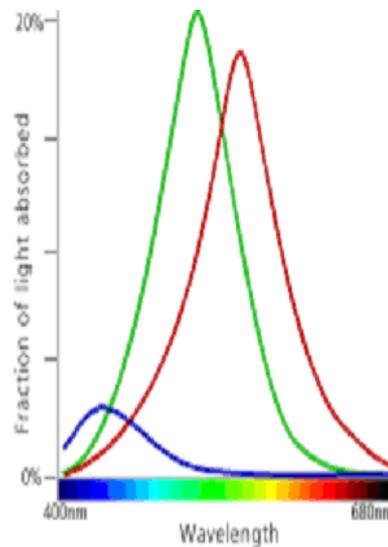
## 2.9. Fotometria e as Propriedades do Olho

Estudos realizados com uma grande população de indivíduos em idênticas condições apontaram que a sensibilidade do olho humano varia com o comprimento de onda observado. Na figura 2.4 abaixo, a resposta do olho humano para diferentes comprimentos de onda num ambiente com boa iluminação (visão fotóptica) está apresentada.



**Figura 2.4.** Sensibilidade relativa para a visão fotóptica.

A sensibilidade à luz, portanto, varia para os três tipos de cones existentes no olho. Pode-se observar das curvas na figura 2.5 que os fótons correspondentes a cor verde são mais absorvidos pelo sistema óptico que aqueles correspondentes ao vermelho. Os fótons correspondentes ao azul são os mais fracamente absorvidos.



**Figura 2.5.** Curva de sensibilidade para os três tipos de cones na visão fotóptica.

A eficiência do fluxo radiante de uma amostra em provocar a sensação de brilho depende tanto da intensidade do fluxo radiante emitido quanto da distribuição desse fluxo entre os vários comprimentos de onda que a amostra possa emitir. A sensação de brilho evocada por uma dada quantidade de fluxo radiante com comprimento de onda de 555 nm, por exemplo, é maior que a evocada pela mesma quantidade de fluxo radiante com comprimento de onda 500 nm ou 600 nm. Dessa forma fica muito mais fácil detectar a emissão luminosa num dispositivo composto de um luminóforo cujo centro ativador emita no verde do que um que emita, por exemplo, no azul ou vermelho.

Com o auxílio da curva de luminosidade relativa padrão (Fig. 2.4), o fluxo radiante de qualquer amostra pode ser avaliado com respeito à sua capacidade de produzir brilho. O fluxo radiante que efetivamente é capaz de provocar a sensação de brilho nos olhos humanos é chamado de fluxo luminoso, que é o fluxo radiante pesado fotometricamente. A unidade de fluxo luminoso é o lumen, e o número de lumens contidos no fluxo de uma amostra é a medida da capacidade dessa amostra em produzir brilho.

O fluxo luminoso de uma amostra que esteja emitindo radiação monocromática com comprimento de onda igual a 555 nm corresponde ao pico da curva padrão de luminosidade.

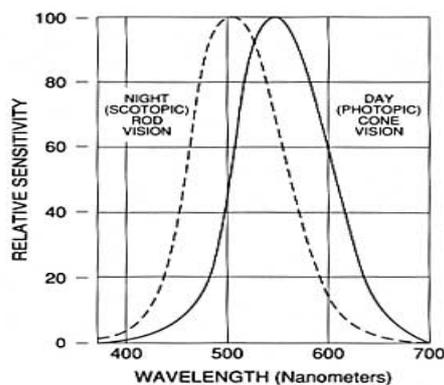
Sabe-se que se o fluxo radiante nessa amostra for de 1 watt, o fluxo luminoso correspondente será de 685 lumens. Dessa forma, se o fluxo luminoso da referida amostra for de 1 lumen, o fluxo radiante será de  $1/685$  ou  $0,00146$  watts.

Evidentemente o lumen não corresponde a um número fixo de watts. A sensação de brilho provocada por uma amostra que esteja emitindo radiação monocromática de comprimento de onda igual a 600 nm equivale a aproximadamente 60% da sensação estimulada caso essa mesma fonte estivesse emitindo o mesmo fluxo radiante, mas com comprimento de onda de 555 nm. Admitindo que o fluxo radiante dessa amostra seja de 1 watt, encontramos que o fluxo luminoso é igual a  $0,6 \times 685$ , ou 411 lumens. De forma equivalente, se o fluxo luminoso dessa amostra for de 1 lumen, o fluxo radiante será igual a  $1/411$  watt ou  $0,00243$  watt. Logo, o fluxo radiante de uma amostra emitindo em 600 nm deve ser aproximadamente 66,4% maior que aquele emitido por uma fonte cujo comprimento de onda irradiado seja de 555 nm, para que ambas emitam o mesmo número de lumens, provocando a mesma sensação de brilho.

A eficiência luminosa do fluxo de qualquer amostra é definida como a razão entre o fluxo luminoso e o fluxo radiante da amostra. Já a eficiência luminosa absoluta de uma fonte qualquer de luz é dada pela razão entre o fluxo luminoso emitido e a potência total de entrada.

Evidentemente, a eficiência luminosa de um fluxo monocromático de comprimento de onda 555 nm é 685 lumens/watt. A eficiência luminosa do fluxo monocromático de qualquer outro comprimento de onda é 685 lumen/watt multiplicada pela luminosidade relativa, apresentada na figura 2.4, para aquele comprimento de onda [30].

A sensibilidade do olho humano para as cores, no entanto, varia com a iluminação do ambiente. Em ambientes de baixa iluminação (visão escotópica), vê-se melhor o azul, enquanto sob alta iluminação (visão fotópica), a sensibilidade do olho se desloca para o amarelo esverdeado como pode ser visto na figura 2.6.



**Figura 2.6.** Efeito Purkinje – visão escotópica e visão fotópica .

A mudança do pico de sensibilidade máxima do amarelo esverdeado para o azul com a diminuição da intensidade luminosa é chamada de deslocamento de Purkinje [31,32].

## 2.10. Coordenadas CIE de Cromaticidade

Devido a diferenças de percepção de cada indivíduo (idiossincrasias) a Comissão Internacional de Iluminação, CIE<sup>1</sup>, definiu em 1924 um observador padrão para a caracterização da visão fotóptica e, em 1951, um observador padrão para a visão escotóptica. As teorias de tricromaticidade propostas por Young-Helmholtz em 1896 formam os fundamentos básicos para os processos de avaliação da cor. Diferentes cores podem ser obtidas por processos combinatórios, aditivos ou subtrativos, que obedecem aos seguintes postulados propostos por Grassmann em 1853:

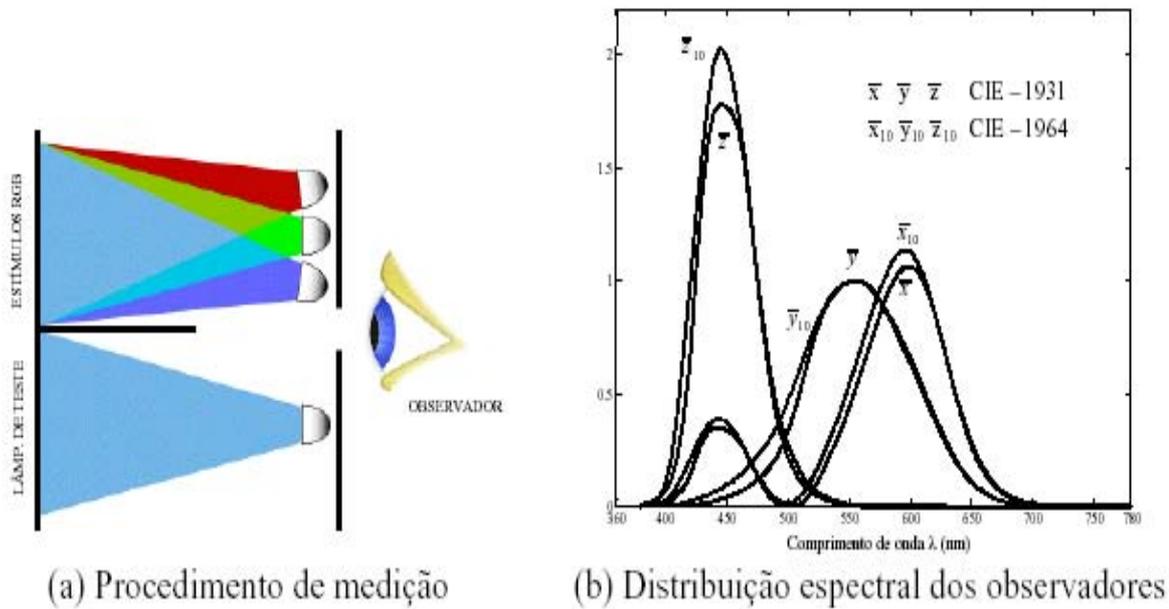
- i) Qualquer cor pode ser obtida pela combinação linear de três cores primárias, desde que nenhuma delas possa ser obtida pela combinação das outras duas,
- ii) Cores idênticas, porém com distribuições espectrais distintas (metâmeros), produzem o mesmo efeito num processo de combinação aditivo de cores,
- iii) Duas cores mantêm sua equivalência, independentemente dos níveis de luminância, desde que respeitados os limites da visão fotóptica.<sup>1</sup>

Para a iluminação são adotados modelos elaborados pela CIE [33] que representam a cor por um sistema de coordenadas de cromaticidade. A especificação deste sistema de coordenadas foi elaborada em 1931, pela CIE (CIE observer 1931) para um observador padrão, obtido pela média de grupos de 15 a 20 indivíduos adultos, com visão de cor considerada normal. Nos procedimentos de padronização adotados, cada candidato observava uma tela branca (100% de refletância) através de uma fenda. Numa das metades dessa tela, era projetada uma cor espectral (comprimento de onda bem definido). Na outra metade, a pessoa tentava obter a mesma cor, pelo ajuste da intensidade de três lâmpadas monocromáticas de mesma potência emitindo comprimentos de onda de  $\lambda_R = 700,0$  nm (vermelho),  $\lambda_G = 546,1$  nm (verde) e  $\lambda_B = 435,0$  nm (azul). O procedimento foi repetido para comprimentos de onda entre 380 nm a 780 nm em intervalos de 5nm. Este mesmo experimento foi refeito em 1964, aumentando-se o campo de visão do observador de 2° para 10° (CIE observer 1964). Na figura 2.7 pode-se observar um esquema do experimento

---

<sup>1</sup>Commission Internationale d l'Eclairage – órgão internacional responsável pela padronização de grandezas relacionadas à iluminação - fundada em 1913, com sede em Viena.

realizado (a) e a contribuição relativa das três lâmpadas monocromáticas para cada comprimento de onda (b).



**Figura 2.7.** – a) Esquema do procedimento adotado para a obtenção da distribuição espectral apresentada em b).

Para a determinação da cor de uma fonte luminosa realiza-se a convolução da distribuição espectral  $S(\lambda)$  da fonte luminosa com os dados do observador padrão, determinados pela CIE observer 1931 ou CIE observer 1964. Para isso empregam-se as seguintes expressões:

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{X}(\lambda) \cdot d\lambda; \quad Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Y}(\lambda) \cdot d\lambda; \quad Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \cdot \bar{Z}(\lambda) \cdot d\lambda. \quad (9)$$

As coordenadas de cromaticidade são os valores normalizados pelas expressões:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}; \quad (x+y+z=1) \quad (10)$$

A cor é especificada pela tripla  $(x,y,Y)$ , onde,  $(x,y)$  são coordenadas de cromaticidade, que estão relacionadas as matrizes de saturação, e  $Y$ , é a luminância, que está associada a luminosidade, ou seja, percepção de claro e escuro.

Na figura 2.8 está representado o diagrama de cromaticidade CIE.

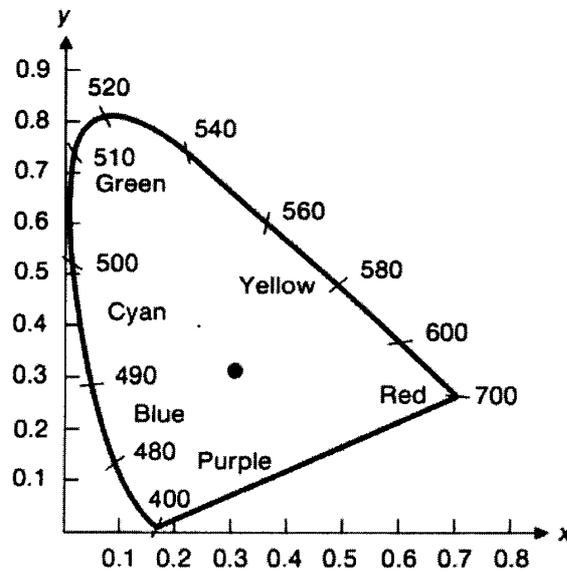


Figura 2.8. Diagrama de cromaticidade CIE.

Neste diagrama o contorno curvo corresponde às cores espectrais puras. A linha reta do diagrama, denominada linha púrpura, corresponde à combinação linear das cores vermelho e azul. O ponto central refere-se ao branco.

Existem outros modelos empregados para a definição de cores como o RGB, e o CMY. Este último, que utiliza as cores complementares azul (Cyan), magenta (Magenta) e amarelo (Yellow), é também chamado de modelo subtrativo, sendo empregado para impressão a cores em papel branco.

### 2.10.1. Utilização do Diagrama CIE

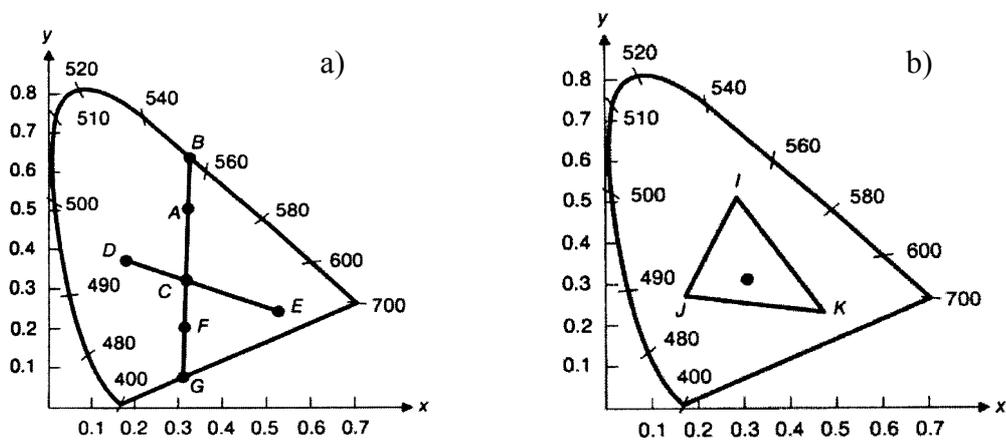
Considere uma cor A localizada no diagrama de cromaticidade em algum ponto do segmento de reta que une o ponto de branco com uma cor espectral pura B, figura 2.9 (a). A cor A pode ser considerada uma combinação do branco com a cor espectral pura B, denominado Comprimento de Onda Dominante da cor A. Para algumas cores púrpuras e magentas não é possível definir o comprimento de onda dominante, já que o prolongamento da reta que a une ao branco levaria à linha púrpura. Na figura 2.9 (a), toma-se como exemplo a cor F. Neste caso, utiliza-se o comprimento de onda complementar, obtido pelo prolongamento do segmento de reta  $\overline{AF}$  até a curva das cores espectrais puras.

Defini-se ainda a pureza de uma cor como sendo a razão entre a distância da cor ao branco pela distância do branco à sua cor dominante. No caso do ponto A, a pureza da cor é

$$\text{dada por } P_c = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}}.$$

Cores complementares são duas cores que podem produzir o branco de referência<sup>1</sup> ao serem combinadas. Na figura 2.9 (a) tome como exemplo as cores D e E.

Em nosso caso, no qual pretendemos obter dispositivos que emitam no RGB, é importante salientar que dadas as coordenadas das cores primitivas verde, vermelho e azul, a gama de cores que o dispositivo consegue reproduzir é referente àquelas internas à área formada por essas coordenadas no diagrama CIE, figura 2.9 (b).



**Figura 2.9.** Exemplo de utilização do diagrama de coordenadas CIE.

<sup>1</sup> A norma CIE define vários padrões de branco: Iluminante A (0,448;0,408), lâmpada de tungstênio avermelhada – Iluminante B (0,349;0,3452), luz solar ao meio dia – Iluminante C (0,310;0,316) luz solar difusa de céu nublado ao meio dia (Padrão NTSC) – Iluminante (E) (0,333;0,333) e Iluminante D6500 (0,313;0,329), radiação de corpo negro a 6500 °C.

## CAPÍTULO 3

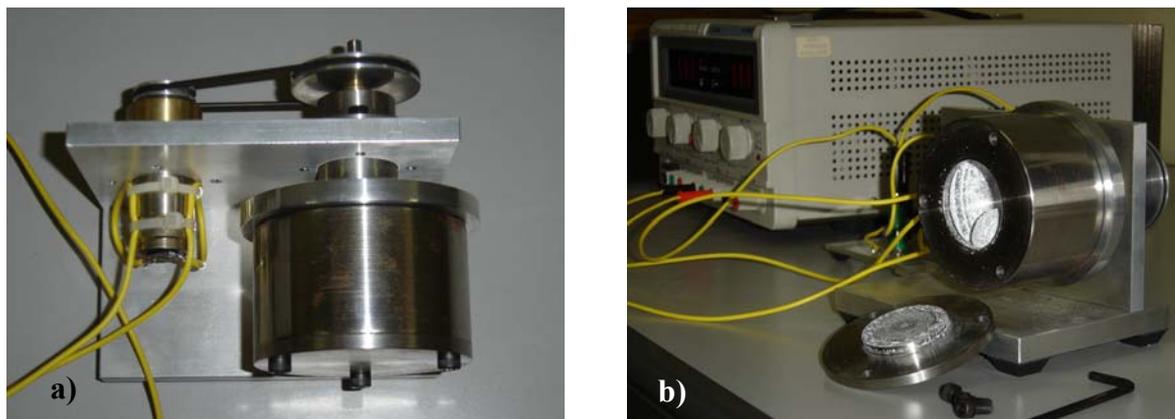
### 3. Procedimentos e Técnicas Experimentais

#### 3.1. Tratamento do $Zn_2SiO_4:Mn$

Como já dito anteriormente, o dispositivo proposto nesse trabalho possui uma fase inorgânica responsável pela luminescência. Esse material inorgânico é o silicato de zinco dopado com manganês ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ), um indicador de fluorescência verde, comprimento de onda de excitação 254 nm, marca FLUKA comercializado no Brasil pela Sigma Aldrich. Sabe-se da literatura [9] que o tamanho e a geometria dos grãos do silicato,  $Zn_2SiO_4:Mn$ , influenciam de maneira significativa a intensidade de luz que pode ser emitida por ele; a performance do silicato aumenta com a diminuição do tamanho do grão e com a esfericidade morfológica apresentada por ele. A fim de verificarmos se essa mesma influência pode ser obtida com o silicato em meio à blenda polimérica constituinte do dispositivo, uma série de estudos foi realizada. Primeiramente trabalhamos na construção de um moinho de bolas, que seria responsável por reduzir os grãos e aparar suas arestas, aproximando-os da forma esférica. Em seguida, por meio de um processo simples de decantação, separamos a amostra inicial de silicato triturado em três outras, com grãos de tamanhos selecionados; maiores, intermediários e menores. Por fim, essas amostras foram submetidas a análises micrográficas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para determinação do tamanho dos grãos.

##### 3.1.1. O Moinho de Bolas

O moinho de bolas, representado na figura 3.1, é um equipamento bastante simples construído para diminuir o tamanho dos grãos de silicato e uniformizá-los geometricamente, aproximando-os da forma esférica.



**Figura 3.1.** Moinho de Bolas, a) vista superior e b) vista lateral.

Uma fina camada de silicato triturado aderida na parede da campânula e na esfera de aço pode ser visualizada na figura 3.1. b), na qual a tampa da campânula foi retirada.

Embora o equipamento seja bastante simples, sua construção exige um ferramental sofisticado na área da tornearia, sobretudo devido à elevada dureza do aço utilizado em algumas de suas peças. Das fotos podemos observar uma campânula, dentro da qual o silicato em pó é inserido junto com uma, duas ou mais esferas de aço; testes com duas esferas dentro da campânula mostraram eficiência significativamente maior na trituração do silicato, quando comparados com aqueles realizados com apenas uma esfera em operação. Um motor elétrico fica responsável por mover, através de polias, essa campânula. A espessa peça em L vista de cima na primeira foto e, lateralmente na segunda, é responsável pela dissipação da energia térmica do motor, além da sustentação das peças constituintes do conjunto. O motor é alimentado por uma fonte de tensão DC e mantém a campânula num regime constante de rotação.

A campânula desse equipamento, dimensionado para operar por semanas ou até mesmo meses, é feita de aço VC passando por um processo de cementação depois de obtida a peça em forma final. Este processo de cementação aumenta a dureza da superfície evitando com isso, seu desgaste ao longo do processo de moagem. Apesar de a primeira vista, parecer que os grãos de silicato dentro da campânula são simplesmente “pisoteados” pela(s) esfera(s) de aço, nossos objetivos iniciais eram de estabelecer atrito entre os grãos e com isto modificar sua forma e tamanho, sem, contudo, desbastar as esferas ou a campânula. Esperávamos que para o caso de duas esferas de aço na campânula, além de pisoteados, os grãos também fossem esfregados uns contra os outros na interface entre as duas esferas. Nesse atrito contínuo poderíamos obter grãos mais uniformes e com menor dimensão, o que possibilitaria

a confecção de filmes mais finos, com maior eficiência luminosa, utilizando, ainda, uma quantidade menor de material, o que reduziria o custo final do dispositivo.

### **3.1.2. Processo de Decantação**

Após o processo de trituração, um gerador de ultra-som com potência e frequência de 150 W e 25 kHz, respectivamente, foi utilizado para desagregar as partículas do silicato em álcool isopropílico e homogeneizar a solução. Para a realização das micrografias foram preparadas amostras, com diferentes tempos de decantação, de silicato (SZF) em suspensão com PVC (~0,001 g/ml) e secas em estufa a 60 °C. A introdução do PVC teve por objetivo fixar as partículas ao substrato que seria levado para o interior da câmara do MEV. Dois processos de decantação para massas iguais de silicato triturado e não triturado no moinho de bolas foram realizados. As etapas empregadas tanto num caso quanto no outro foram todas idênticas.

Uma massa de aproximadamente 7 g foi extraída do moinho após uma semana de trituração (com duas esferas de aço na campânula) sob um regime constante de rotação a 150 rpm e, em seguida, adicionada num becker de 1000 ml com 800 ml de álcool isopropílico. Esse becker foi então levado ao aparelho gerador de ondas ultra-sônicas, onde permaneceu por 20 min desagregando o pó e homogeneizando a solução que, posteriormente foi transferida a uma proveta de 1000 ml dando início a 1ª das três etapas da decantação. Nessa primeira etapa da decantação, que perdurou por 1 h e 5 min, foram retiradas as maiores partículas da amostra de silicato triturado, depositadas no fundo da proveta. O restante do silicato em solução foi submetido ao ultra-som por mais 10 min e posto a decantar na mesma proveta por 6 h. Nesta 2ª etapa os grãos de tamanho intermediário foram separados dos demais. Voltamos o becker com solução de álcool isopropílico e as menores partículas por 1 min no ultra-som e deixamos decantando por quatro dias, quando, então pipetamos o álcool e recolhemos as menores partículas presentes nos 7,0 g iniciais de silicato.

Procedimento idêntico ao descrito acima foi realizado com uma mesma massa de aproximadamente 7,0 g de silicato não triturado (virgem).

As massas obtidas em cada uma das três etapas da decantação da mostra de silicato não triturado foram de:

- 1) 6,4762 g para as maiores partículas, o que corresponde a aproximadamente 93 % do montante inicial;

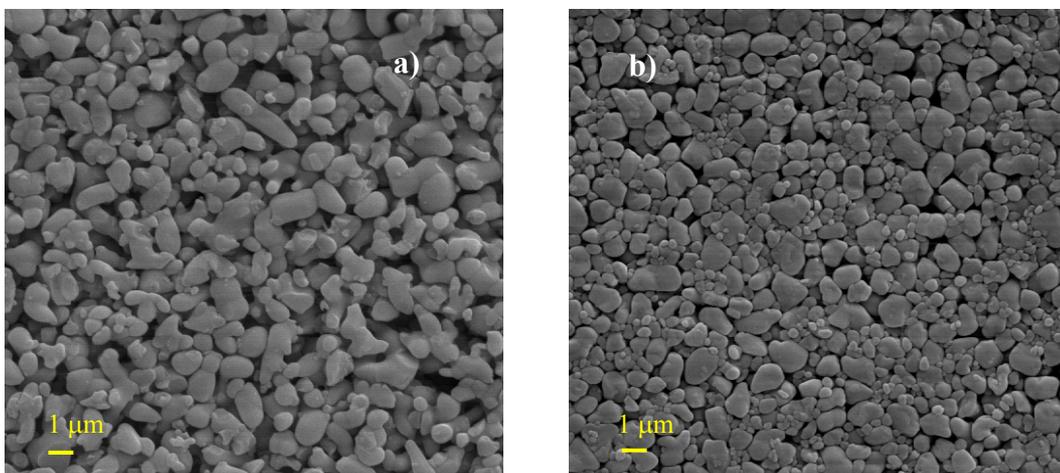
- 2) 0,1876 g para as partículas intermediárias, o que corresponde aproximadamente a 2,7 % da massa inicial;
- 3) 0,2053 g para as menores partículas, correspondendo a aproximadamente 2,9 % da massa inicial.

As massas obtidas em cada uma das três etapas da decantação da amostra de silicato triturado foram de:

- 1) 1,9316 g para as maiores partículas, o que corresponde a aproximadamente 28 % do montante inicial de silicato triturado;
- 2) 2,3874 g para as partículas de tamanho intermediário, o que corresponde a aproximadamente 34,5 % da massa inicial;
- 3) 2,5987 g para as menores partículas, correspondendo a aproximadamente 37,5 % da massa inicial.

Pode-se observar dos dados percentuais acima que o moinho de bolas realmente alterou a configuração das partículas do silicato. Comparando a amostra de silicato triturado com a do silicato virgem (não triturado), tem-se que aproximadamente 65 % das partículas grandes no silicato virgem diminuem de tamanho após o processo de trituração, acarretando um aumento nas partículas de tamanho intermediário e pequeno de cerca de 32 % e 35 %, respectivamente.

As micrografias da figura 3.2 correspondem às menores partículas obtidas durante os processos de decantação da amostra não triturada (Fig. 3.2 (a)) e da amostra triturada (Fig. 3.2 (b)). O aumento dado pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi de 5000 vezes para as duas amostras.



**Figura 3.2.** Micrografias das menores partículas da amostra de  $Zn_2SiO_4:Mn$  virgem a) e triturada b).

Essas micrografias revelam a diminuição do tamanho dos grãos após o processo de trituração no moinho de bolas por um período de uma semana. Duas esferas de aço foram usadas na campânula do moinho nesse tratamento. Na amostra não tratada (virgem) pode-se observar que as maiores partículas, em maior quantidade, situam-se entre 2,5 e 3  $\mu\text{m}$  enquanto as menores partículas chegam a um valor mínimo de até 0,5  $\mu\text{m}$ . Na amostra tratada o tamanho das maiores partículas não excede 1,5  $\mu\text{m}$  e as menores partículas, em maior quantidade, atingiram valores inferiores a 0,2  $\mu\text{m}$  (200 nm).

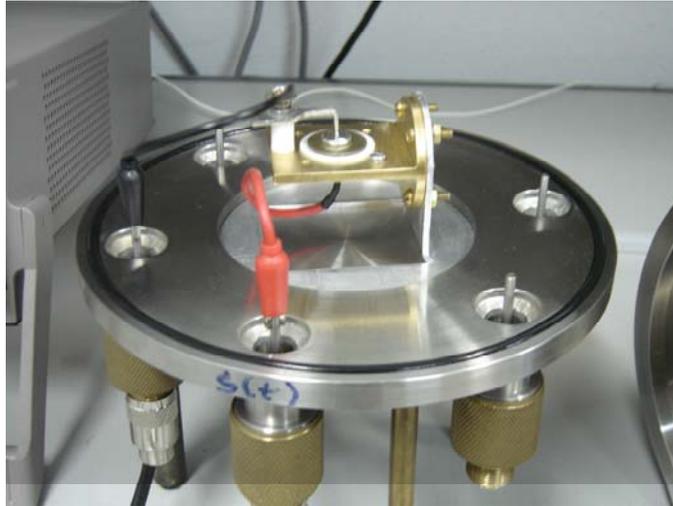
É importante observar, também, a uniformização geométrica das partículas tratadas, que tendem a forma esférica. Essa uniformização geométrica no silicato era tão desejada quanto a diminuição do tamanho de suas partículas. Segundo os estudos de Cho e Chang [9], partículas menores e arredondadas são capazes de exibir maior intensidade fotoluminescente que os grãos maiores e com outros formatos. Se há um significativo aumento na intensidade de luz emitida por fotoluminescência, talvez possa ser observado, também, melhora na emissão catodo e/ou eletroluminescente, o que desejamos. Contudo, a homogeneização e diminuição das partículas já possibilitam a confecção de filmes mais finos, acarretando uma economia de material, e, conseqüentemente, uma redução do custo final do dispositivo.

## **3.2. Métodos para a Medida de Condutividade Elétrica**

### **3.2.1. O Criostato**

O criostato da figura 3.3 é um sistema para a realização de medidas eletro-ópticas em baixo vácuo ( $\sim 10^{-4}$  torr). Um aspecto interessante deste criostato é que a base central pode ser trocada por outra qualquer conveniente ao tipo de medida que se deseja realizar. Embora, medidas com variação de temperatura não tenham sido empregadas neste trabalho, uma destas bases foi projetada para operar em diferentes temperaturas (-120 °C a 200 °C), o que deverá ocorrer em trabalhos futuros. Uma armadilha (trap) de  $\text{N}_2$  líquido foi inserida entre o criostato e a bomba de vácuo evitando que vapores de solvente e ácido, proveniente da amostra, danifiquem a bomba de vácuo (Edwards modelo RV3).

Para as medidas elétricas, uma fonte de tensão da marca Keithley, modelo 2410C (0 - 1 A, 0-1100V dc), foi acoplada ao sistema.



**Figura 3.3.** Criostato utilizado nas medidas elétricas.

Para as medidas de IxV, empregamos a base mostrada na figura 3.3. Nesta base, a amostra era inserida entre um eletrodo circular de latão, e uma haste de aço inox em forma de L, que pressionava a amostra por meio de uma pequena mola, como pode ser observado na figura 3.3.

Nas amostras foram confeccionados, por meio de evaporação de metais, eletrodos circulares de diâmetro entre 5 e 12 mm em ambas as faces.

Nestas condições para se obter a condutividade elétrica de nossas amostras utilizamos a expressão 11:

$$\left[ \sigma = \frac{l}{A} \left( \frac{i}{V} \right) \right] \quad (11)$$

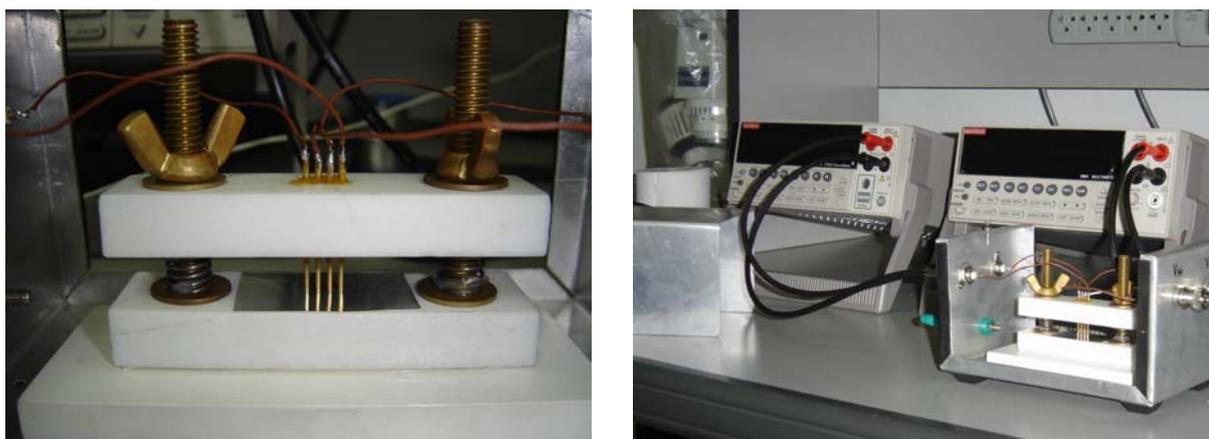
onde,  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $A$  é a área do eletrodo evaporado ( $\pi r^2$ ) e  $l$  a espessura da amostra.

### 3.2.2. Sistema Quatro Pontas

O sistema quatro pontas é extensivamente utilizado na medida de condutividade elétrica de materiais condutores [34-37]. As medidas de corrente e tensão são realizadas na superfície da amostra a ser analisada; geralmente filmes ou lâminas. O sistema, originalmente descrito na literatura, é constituído por um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas estão em um mesmo plano, colinearmente orientadas e regularmente espaçadas.

A grande vantagem do método é a simplicidade da medida, incluindo-se o fato de não ser necessário um bom contato ôhmico entre os eletrodos e a amostra. A configuração mais usual é utilizar os dois eletrodos externos para a injeção de corrente e os dois internos, para a medida da queda de potencial entre eles, mas em princípio qualquer das possíveis combinações podem ser utilizadas. O método de quatro pontas consiste, portanto, em medir valores de corrente e tensão em eletrodos independentes e, a partir desses valores se obter a condutividade do material em função da geometria da amostra [34-37].

O sistema que utilizamos nas medidas de condutividade elétrica de filmes de polianilina dopada possui pontas banhadas com ouro, comprimento de 2,80 cm, 1,0 mm de diâmetro, espaçadas de 2,0 mm umas das outras. Utilizamos uma fonte 2410C Keithley para a injeção de corrente nas pontas externas e um multímetro 2001 Keithley para a leitura da queda de potencial entre as duas pontas internas. O sistema quatro pontas utilizado pode ser visto na figura 3.4.



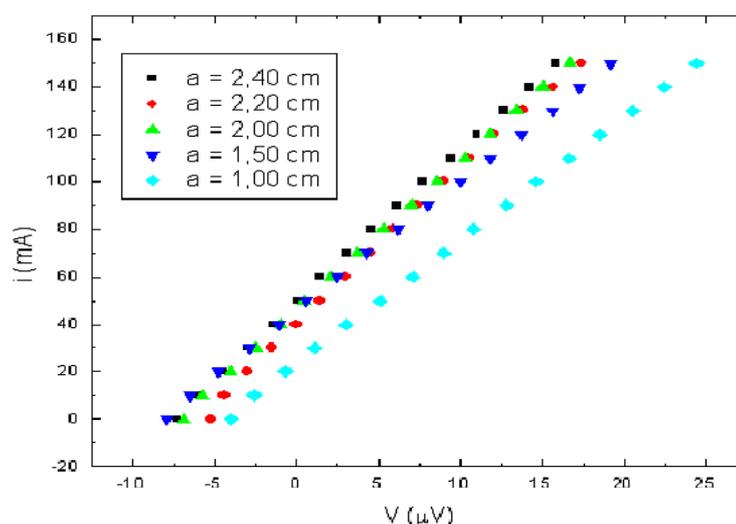
**Figura 3.4.** Sistema quatro pontas empregado nas medidas de condutividade.

### **3.2.3. Calibração do Sistema Quatro Pontas para Amostras Retangulares e Finas**

Na calibração do sistema quatro pontas foram utilizadas lâminas de latão e lamínulas de vidro comum com camadas de alumínio evaporado em diversas espessuras. As lâminas de latão foram usadas para a obtenção da relação existente entre as grandezas comprimento e largura e o quociente entre os valores medidos de corrente e tensão ( $i/V$ ). Já as amostras de alumínio evaporado em camadas de diversas espessuras possibilitaram a obtenção da dependência entre a condutância e a espessura da amostra. Por fim, a relação entre a razão  $i/V$

e o material envolvido nas medidas foi encontrada usando-se as lamínulas com alumínio evaporado juntamente com uma lâmina de latão, todas com o mesmo comprimento e largura.

Inicialmente, foram realizadas, com o sistema quatro pontas, medidas de corrente e tensão em função da **largura** de uma lâmina de latão. As pontas externas do sistema foram sempre mantidas equidistantes das laterais da amostra. A lâmina, inicialmente com 0,1 mm de espessura, 2,40 cm de largura e 3,80 cm de comprimento, era, entre uma medida e outra, cortada de modo a sofrer alterações apenas em sua largura. A figura 3.5 relaciona os valores de corrente e tensão para diferentes larguras da lâmina:

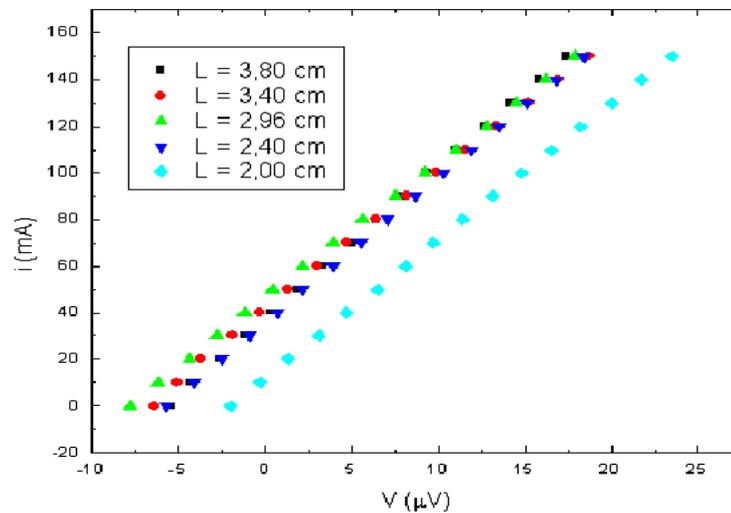


**Figura 3.5.** Corrente versus tensão em função da largura  $a$  de uma lâmina de latão com comprimento  $\underline{L} = 3,80$  cm e espessura  $\underline{e} = 0,1$  mm.

Da figura 3.5, pode-se concluir que, para o intervalo de valores situados entre 2,40 cm e 2,00 cm, variação correspondente a 0,40 cm na largura da amostra, praticamente não há alterações na inclinação das curvas obtidas; o desvio nos valores encontrados para o quociente  $i/V$  nesse intervalo de larguras é inferior a 2,1% do valor médio obtido para essa grandeza (valor médio = 6438 A/V).

Em seguida, um procedimento análogo foi realizado, também com uma lâmina de latão, com as mesmas dimensões iniciais da utilizada na elaboração da figura 3.5. Neste caso, o objetivo foi verificar a relação existente entre o **comprimento** da amostra (lâmina) e a razão entre os respectivos valores de corrente e tensão medidos. Nesse passo da calibração a largura

da lâmina foi mantida constante. Na figura 3.6 pode-se observar a relação existente entre os valores de corrente e tensão encontrados para diferentes comprimentos da lâmina.



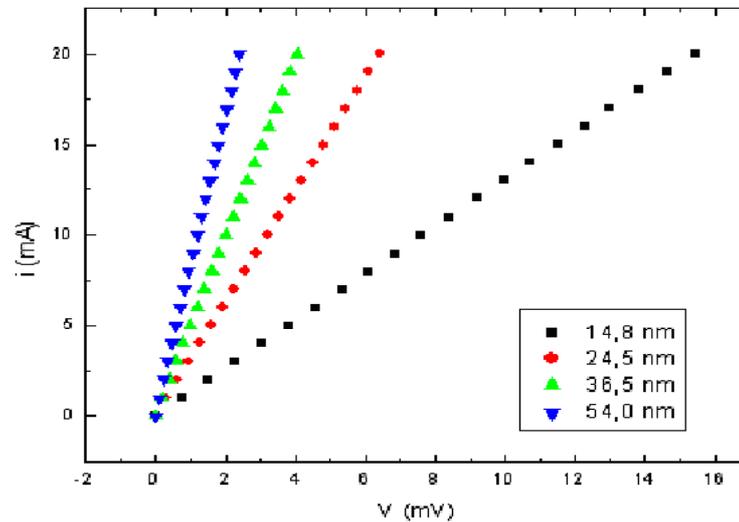
**Figura 3.6.** Corrente versus tensão em função do comprimento  $L$  de uma lâmina de latão com largura  $a = 2,40$  cm e espessura  $e = 0,1$  mm.

Praticamente não há alterações apreciáveis na inclinação correspondente às curvas da figura 3.6 quando os valores de comprimento das amostras situam-se entre 3,80 cm e 2,00 cm, o que equivale a uma variação de 1,80 cm no comprimento da amostra. O desvio nos valores encontrados para o quociente  $i/V$  nesse intervalo de comprimentos é inferior a 7,6% do valor médio obtido para essa grandeza, 6076 A/V.

Sabe-se que em medidas utilizando-se o sistema quatro pontas a geometria da amostra afeta decisivamente a condutividade elétrica medida do material. Contudo, um maior cuidado deve ser tomado com variações na largura, já que a inclinação da curva ( $i/V$ ) é mais suscetível a variações nesta grandeza que no comprimento. O comprimento é, portanto, um fator bem menos atuante na alteração do quociente  $i/V$ .

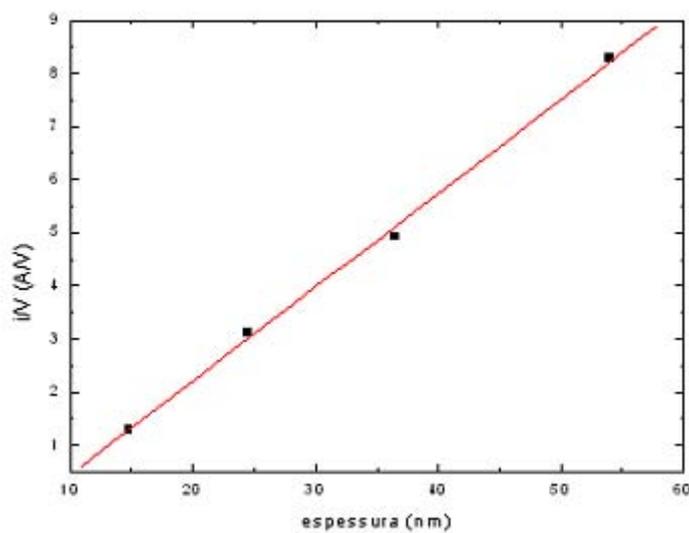
Trabalhando com o sistema quatro pontas, pode-se notar facilmente que o valor medido da condutividade elétrica de um material depende fundamentalmente da espessura da amostra. Para o caso de filmes finos, em que o valor dessa grandeza é consideravelmente inferior aos de comprimento e largura, a condutividade elétrica medida mostrou-se diretamente proporcional à espessura da amostra. Essa conclusão pode ser extraída das figuras 3.7 e 3.8 a seguir. Na figura 3.7, pode-se observar como variam os valores de corrente e tensão em função da espessura das amostras, e, na figura 3.8, nota-se uma relação de proporcionalidade entre essas duas grandezas,  $i/V$  e a espessura. As amostras são filmes de

alumínio evaporados sobre lamínulas retangulares idênticas de vidro comum. A largura e o comprimento das lamínulas são respectivamente de 2,40 cm e 3,80 cm.



**Figura 3.7.** Corrente versus tensão em função da espessura  $e$  de quatro filmes de Al com largura  $a = 2,40$  cm e comprimento  $L = 3,80$  mm.

Comparando-se as inclinações das curvas da figura 3.7, nota-se que a razão  $i/V$  é tanto maior quanto maior for a espessura do filme. Contudo, a figura 3.8, evidencia uma relação direta de proporcionalidade entre os valores obtidos para o quociente  $i/V$  e a espessura das amostras.



**Figura 3.8.** Relação de proporcionalidade entre o quociente  $i/V$  e a espessura dos filmes de Al para medidas realizadas no sistema Quatro Pontas.

Com os dados obtidos até o momento, já se pode deduzir uma expressão para a condutividade elétrica  $\underline{\sigma}$  do material constituinte de uma amostra condutora, em forma de filme fino:

$$\sigma = F \frac{1}{e} \left( \frac{i}{V} \right), \quad (12)$$

onde  $\underline{e}$  é a espessura do filme e  $\underline{F}$  um fator de correção relacionado com a geometria da amostra.

Utilizando os valores obtidos para o quociente  $i/V$  das figuras 3.5-3.8, que relacionam a condutância com o comprimento, a largura, a espessura e com o material das amostras analisadas, pode-se deduzir um valor médio para o fator de correção geométrico  $\underline{F}$ . Encontrado o valor desse fator de correção, a expressão (12) torna o sistema quatro pontas apto para ser utilizado na medição da condutividade elétrica associada a qualquer amostra condutora na forma de filme fino, retangular, com valores de largura e comprimento variando, respectivamente, entre 2,00 cm a 2,40 cm e 2,00 cm a 3,80 cm.

Com os valores obtidos para o quociente  $i/V$  extraídos da figura 3.5, que o relaciona com a largura da lâmina de latão, a obtenção de um primeiro valor médio para o fator de correção  $F$ , indicado por  $\overline{F}_a$ , torna-se possível.

$$F_a = e\sigma \left( \frac{1}{i/V} \right) \quad (13)$$

Sabendo que o valor tabelado para a condutividade elétrica  $\sigma$  do latão é igual a  $\frac{1}{7} \times 10^8$   $(\Omega\text{m})^{-1}$  e que a espessura  $\underline{e}$  da amostra é 0,1 mm, encontramos que:

$$\overline{F}_a = 0,22197$$

O desvio padrão desse valor médio é dado por:

$$\delta(\overline{F}_a) = \sqrt{\frac{\sum_1^n (F_{a_i} - \overline{F}_a)^2}{n(n-1)}}$$

$$\text{Obtém-se } \delta(\overline{F}_a) = 0,003$$

$$\text{Logo, } \overline{F}_a = 0,222 \pm 0,003.$$

Com os valores de  $i/V$  extraídos da figura 3.6, que relaciona  $i/V$  com variações no comprimento de uma lâmina de latão, torna-se possível obter um outro valor médio para o fator de correção  $F$ , que será indicado por  $\overline{F}_L$ .

$$\overline{F}_L = 0,235 \pm 0,005.$$

Com as curvas adquiridas com as lamínulas evaporadas com alumínio ( $\sigma = \frac{1}{2,824} \times 10^8 (\Omega\text{m})^{-1}$ - tabelado), na figura 3.7, que relaciona corrente e tensão para diversos valores de espessura dos filmes, pode-se obter um outro valor médio para o fator de correção  $F$ , que indicaremos por  $\overline{F}_{Al}$ .

$$\overline{F}_{Al} = 0,26 \pm 0,01$$

A média desses três fatores,  $\overline{F}_a$ ,  $\overline{F}_L$  e  $\overline{F}_{Al}$ , corresponde ao valor final calculado para o fator de correção geométrico  $\overline{F}$ .

$$\overline{F} = 0,239 \pm 0,006$$

Portanto, a expressão mais apropriada para o sistema quatro pontas aqui descrito é:

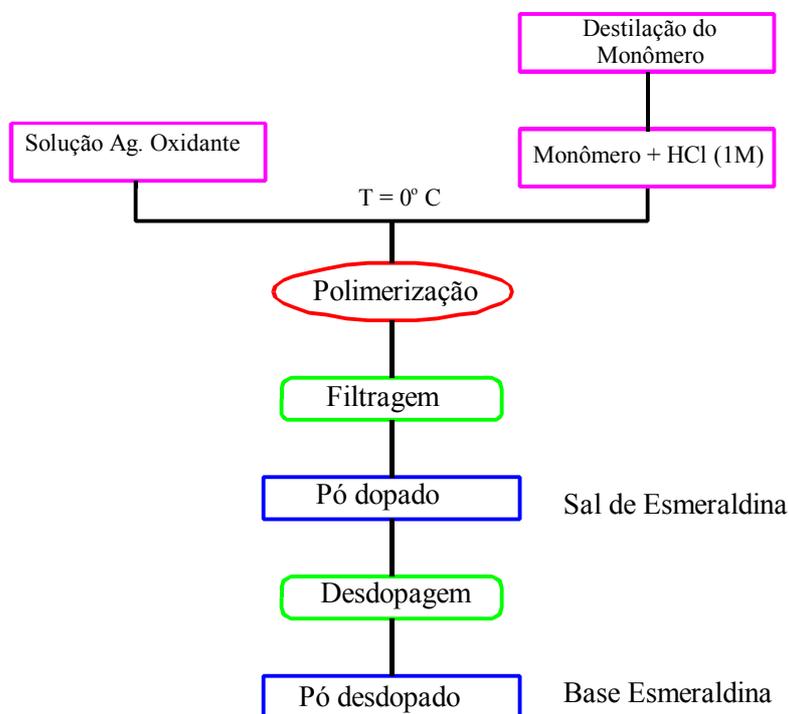
$$\left[ \sigma = 0,239 \frac{1}{e} \left( \frac{i}{V} \right) \right] \quad (14)$$

O desvio no valor medido com a expressão 14 acima será sempre inferior a 2,5% do esperado, que corresponde ao desvio no valor médio de  $F$ .

### 3.3. Processo de Síntese de PANI e POMA

O procedimento empregado na síntese da PANI e da POMA é similar ao descrito por Mattoso [38]. Devido à dificuldade de dissolução da PANI em solventes orgânicos comuns como o NMP (1-Metil-2-pirrolidona), foi realizada uma pequena alteração nos procedimentos da síntese química desse polímero, trocando o ácido HCl, anteriormente utilizado no processo de polimerização da anilina, pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Um diagrama esquemático tanto para o processo de síntese da PANI quanto ao da POMA pode ser observado na figura 3.9.



**Figura 3.9.** Esquema da síntese química da PANI e da POMa.

### 3.4. Preparação de Filmes de Polianilina (PANI)

Após a síntese, o material, na forma de um pó de cor azul metálica, é, antes de ser utilizado, passado por uma seqüência de três peneiras para o controle granulométrico e, logo após, guardado em vácuo, em um dessecador. As especificações da primeira, da segunda e da terceira e última peneiras são, respectivamente, malha mesh 100 – abertura 150  $\mu\text{m}$ , malha mesh 170 – abertura 90  $\mu\text{m}$  e malha mesh 400 – abertura 38  $\mu\text{m}$ .

O procedimento utilizado na confecção dos filmes é muito simples, embora o manuseio desse polímero seja bastante delicado, sobretudo no que diz respeito à facilidade apresentada pelo polímero em reter umidade ambiente. Um cuidado a ser tomado é o de realizar o controle granulométrico com as peneiras periodicamente.

Para a confecção de um bom filme de polianilina, que apresente uma superfície lisa, sem trincas, buracos e/ou aglomerados de material não dissolvido, deve-se, primeiramente, pesar o polímero em pó e despejá-lo lenta e gradativamente num volume pipetado de NMP suficiente para garantir uma solução com concentração inferior a 0,02 g/ml (2%), ou seja,

0,02 gramas de polímero por mililitro de solvente. A experiência mostra que os cuidados expostos acima para a confecção de um bom filme de polianilina são realmente necessários, mas não suficientes. A solução, mantida sob agitação e aquecimento brando (aproximadamente 60°C) em um agitador magnético por um intervalo de tempo superior a 8 h, deve ser filtrada após ser retirada do agitador. No processo de filtração, utiliza-se um kitassato, um funil de büchner, papel de filtro e uma bomba de sucção. A concentração final da solução é, portanto, obtida após o término do processo de dissolução do polímero, extraído-se do becker, com uma micropipeta, um volume conhecido da solução, evaporando o solvente e pesando o polímero resultante. No caso de filmes do polímero dopado, acrescenta-se ácido tolueno sulfônico (TSA) logo após o processo de filtração e determinação da concentração, retornando a solução por aproximadamente 1 h no agitador magnético. É importante salientar que esse ácido é altamente higroscópico e que a umidade prejudica a formação de filmes poliméricos. Quando não se deseja soluções com concentrações muito altas, é conveniente trabalhar com o ácido em solução. O ácido sólido ou em solução deve ser armazenado no interior de um refrigerador.

Os filmes são preparados extraído-se do becker parte da solução com o auxílio de uma micropipeta e depositando-a, em seguida, num substrato de vidro (lamínula de microscópio). A retirada do solvente da amostra na velocidade desejada ocorre em estufa.

Embora a obtenção de filmes isolantes, semicondutores e condutores de PANI seja possível com o controle da quantidade de ácido utilizado na dopagem do polímero [18,19], filmes de polianilina dopada, preparados pelo método “casting”, ficam quebradiços. Neste caso, as pequenas fissuras apresentadas podem facilmente colocá-lo em curto quando os eletrodos forem evaporados. Além disso, a instabilidade mecânica dos filmes dopados inviabiliza a confecção de dispositivos somente de polianilina com o silicato luminescente. Por essa razão, mistura-se esse polímero dissolvido e dopado a um polímero isolante, o P(VDF-TrFE)80/20, por exemplo, originando uma blenda polimérica, capaz de exibir boas propriedades mecânicas tais como flexibilidade, elasticidade e resistência à tração. Dessa forma fica possível obter filmes finos que unam as propriedades elétricas dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes.

Os filmes do polímero não dopado são auto-sustentáveis (apresentam boa elasticidade e maleabilidade) podendo ser retirados do substrato com facilidade, já os filmes dopados em solução (quebradiços), apresentem fraca aderência ao substrato e esfrelam quando se tenta retirá-los.

Na figura 3.10 pode-se observar um aglomerado de polímero não dissolvido no filme de PANI não dopada (dop.0%). Nota-se numa análise mais cuidadosa a existência de trincas ao redor dos aglomerados que colocariam em curto os eletrodos depositados nas amostras. Esse defeito poderia ser solucionado filtrando-se a solução antes de depositá-la no substrato para a confecção do filme.



**Figura 3.10.** Fotografia de um filme de polianilina não filtrada evidenciando um aglomerado do polímero não dissolvido.

### 3.4.1. Obtenção da Máxima Dopagem para a Polianilina

A polianilina utilizada foi sintetizada utilizando os procedimentos indicados no item 3.3 deste capítulo. Desta síntese obtêm-se moléculas do polímero com massas molares variadas. A massa molar da unidade repetitiva da polianilina é de 91 g/mol e a massa molar do TSA, ácido utilizado na dopagem do polímero, de 172 g/mol. Conhecendo a estrutura molecular desse polímero e sabendo que apenas um de cada dois anéis aromáticos presentes na molécula pode ser protonado (dopado), pode-se calcular a porcentagem em massa de TSA que deve ser usada para a máxima dopagem do polímero.

Assumindo que  $1,4 \times 10^5$  g de polianilina correspondam a 1500 mols de unidades repetitivas (91 g/mol), necessita-se de apenas 750 mols do ácido, já que apenas a metade dos anéis pode ser protonado.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,4 \times 10^5}{91}$$

$$n = 1500$$

Conhecendo a massa molar do TSA, pode-se facilmente calcular a massa necessária desse ácido para dopar completamente (dopagem 100%) uma massa de  $1,4 \times 10^5$  g do polímero.

$$n = \frac{m}{M}$$

$$750 = \frac{m}{172}$$

$$m = 12,9 \times 10^4 \text{ g}$$

Finalmente, relacionando-se a massa encontrada de ácido com a massa considerada do polímero, determina-se a porcentagem em massa de TSA que deve ser adicionada à massa de polianilina para dopá-la completamente.

$$\frac{12,9 \times 10^4}{1,4 \times 10^5} \cong 0,96$$

Para a máxima dopagem da polianilina e, conseqüentemente, o máximo valor de condutividade elétrica para o polímero, precisa-se, portanto, da adição de 96% em massa de TSA. Para outros valores de dopagem quaisquer, como, por exemplo, 25%, 50% e 75%, basta adicionar ao polímero uma quantidade de ácido correspondente a, respectivamente, 25% $\times$ 96%, 50% $\times$ 96% ou 75% $\times$ 96% da massa considerado do polímero.

### 3.5. Confeção de Blendas Poliméricas

Os polímeros testados para a preparação de blendas com a polianilina foram o P(VDF-TrFE)80/20, o P(VDF-TrFE)70/30, o PVC (poli(cloreto de vinila) e a PAI (Poli(amida-imida)).

As primeiras blendas foram confeccionadas com uma polianilina cuja rota de síntese propunha a utilização de ácido clorídrico na etapa de dopagem do polímero. O polímero originário dessa rota apresentava, no entanto, sérios problemas relacionados à sua dissolução; muitos aglomerados de material não dissolvido ficavam expostos no filme formado. Posteriormente, para tentar solucionar esse problema, trocamos o ácido clorídrico pelo ácido sulfúrico alterando a rota de síntese do polímero (item 3.3), o que trouxe melhoras em sua dissolução no solvente orgânico utilizado (NMP). Contudo, não conseguíamos concentrações superiores a 2% (0,02 g/ml). Mesmo para concentrações iguais ou inferiores a esse valor (2%), ainda encontrávamos aglomerados do polímero não dissolvido em algumas regiões do filme preparado com a solução. Na dopagem com TSA, esses aglomerados tornavam-se ainda

mais evidentes. Filtrar a solução de PANI pura foi o recurso encontrado para solucionar esse problema. A concentração da solução era, então, determinada após o processo de filtração a vácuo. Em seguida, adicionava-se à solução a massa adequada de TSA, sólido ou em solução. Após a dopagem da polianilina o polímero isolante P(VDF-TrFE), por exemplo, era inserido no becker, onde permanecia sob agitação constante e aquecimento brando até sua total dissolução, dando origem à blenda polimérica do polímero condutor com o polímero isolante. Um determinado volume era depositado num substrato de vidro e levado à estufa para a formação do filme. Estudos sistemáticos mostraram que a velocidade de evaporação do solvente influencia na morfologia da amostra.

Na confecção dos dispositivos, será introduzida a essa blenda uma fase inorgânica responsável pela emissão de radiação. Esses dispositivos, idealizados para operarem como displays, devem apresentar respostas rápidas com a variação do campo elétrico aplicado. Contudo, medidas elétricas realizadas com filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30 evidenciaram um elevado tempo de relaxação dielétrica para ambos, o que poderia, possivelmente, resultar em tempos longos de on set e off set dos dispositivos, no caso de virem futuramente a operarem como displays. Sendo assim, os copolímeros podem não ser a melhor alternativa para nossas blendas, e esse fato nos despertou a um breve estudo com outros polímeros isolantes que pudessem, no futuro, serem utilizados em substituição ao P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30. Baixo custo, curto tempo de relaxação dielétrica e capacidade de garantir a estabilidade mecânica da blenda são as exigências para os novos polímeros isolantes procurados. O PVC preencheu os quesitos.

Para que no futuro o dispositivo proposto possa vir a funcionar como um display, estudos sistemáticos com o PVC e/ou outros polímeros isolantes seriam interessantes. O PVC, por exemplo, talvez pudesse tornar-se uma alternativa mais atrativa e barata para esses dispositivos.

### **3.5.1. Problemas de Aderência das Blendas nos Substratos**

As blendas de polianilina com PVC e as blendas de polianilina com os copolímeros P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30 apresentaram pouca aderência aos substratos. Tanto os filmes desses polímeros isolados quanto as blendas fixam-se precariamente em substratos de vidro comum e de vidro com deposição de camada de ITO ou FTO.

A aderência de outros polímeros isolantes foi testada em substratos de vidro comum (lamínulas de microscópio). Filmes de LDPE (polietileno de baixa densidade) e PMMA (polimetacrilato de metila) também exibiram pouca aderência ao substrato. Outro polímero testado foi a PAI, que apresentou excelente aderência. Filmes de PAI fixam-se tão fortemente ao substrato que para retirá-los é preciso deixar o substrato imerso no solvente por algumas horas. Contudo, a PAI e a PANI mostraram-se incompatíveis (imiscíveis), sendo, portanto, impossível a confecção de blendas PANI/PAI.

Tratamentos de superfície e a utilização de pequena quantidade de PAI (cerca de 3 a 7% em massa da massa do copolímero em blendas de PANI/P(VDF-TrFE)80/20) como polímero compatibilizante também foram realizados sem sucesso.

### **3.6. Tratamento Químico na Superfície de Substratos de ITO**

O tratamento químico de superfície consiste em atacar a superfície gerando microburacos incumbidos de auxiliar a aderência física do filme no substrato. Esse ataque é composto por quatro etapas:

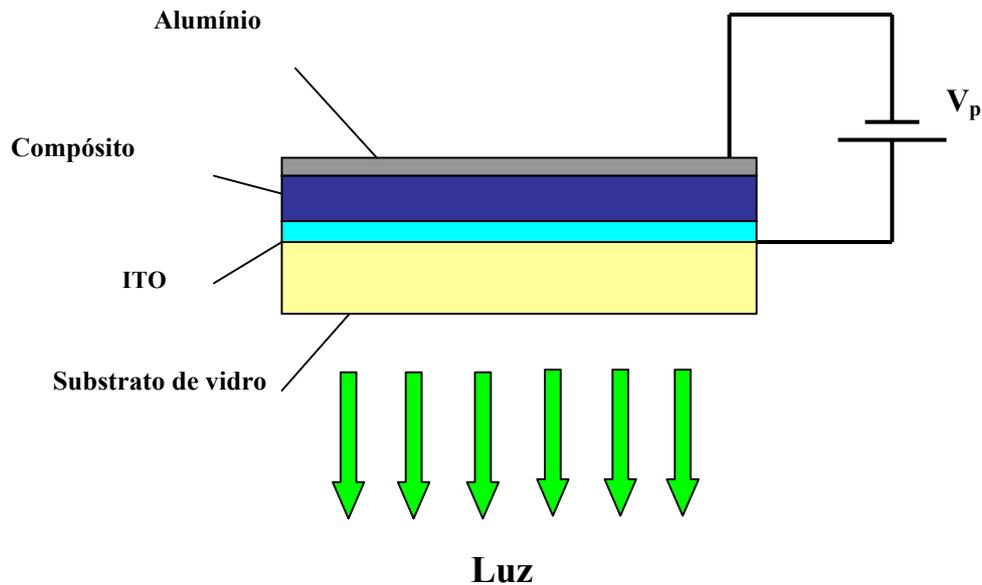
- 1) Colocar o substrato, com a camada de ITO voltada para cima, em um recipiente de vidro contendo um volume de Etalonamina 20% a 70°C suficiente para cobrir todo o substrato. Deixá-lo submerso nessa solução por 15 min;
- 2) Lavar a camada de ITO com água destilada, corrente e em abundância;
- 3) Inserir o substrato (camada de ITO para cima) num recipiente com água régia a temperatura ambiente por 15 min;
- 4) Lavar o substrato com álcool isopropílico e colocá-lo para secar em estufa a 50°C.

### **3.7. Preparação de Compósitos**

O compósito é formado pela mistura física da blenda polimérica PANI/P(VDF-TrFE)80/20 com o silicato de zinco fosforoso dopado com manganês (SZF). Várias etapas são necessárias para a confecção do compósito. Primeiramente, a PANI deve ser colocada para dissolver em NMP sob agitação constante e aquecimento brando (50 °C a 70 °C). Após a dissolução do polímero, filtra-se a solução, determina-se sua concentração e adiciona-se

quantidade adequada de ácido (TSA) para a dopagem da polianilina (item 3.4). Em seguida, o P(VDF-TrFE)80/20 é inserido no becker com a polianilina dissolvida e dopada, formando a blenda. Após a formação da solução da blenda adiciona-se o silicato em pó, sob agitação magnética e mesma temperatura até a homogeneização da mistura. Após este processo obtém-se o compósito PANI/P(VDF-TrFE)/SZF. Por último, formam-se os filmes pelo método “casting”, pipetando a solução do compósito e depositando-a em substratos de ITO, FTO ou algum outro substrato transparente que contenha uma película de material condutor elétrico depositada em uma de suas faces. O substrato, então, é levado a uma estufa ventilada para que o filme seja secado.

O diagrama esquemático do dispositivo está apresentado na figura 3.11.



**Figura 3.11.** Diagrama esquemático do dispositivo em substrato de ITO.

## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados Experimentais e Discussões

#### 4.1. Tratamento do $Zn_2SiO_4:Mn$

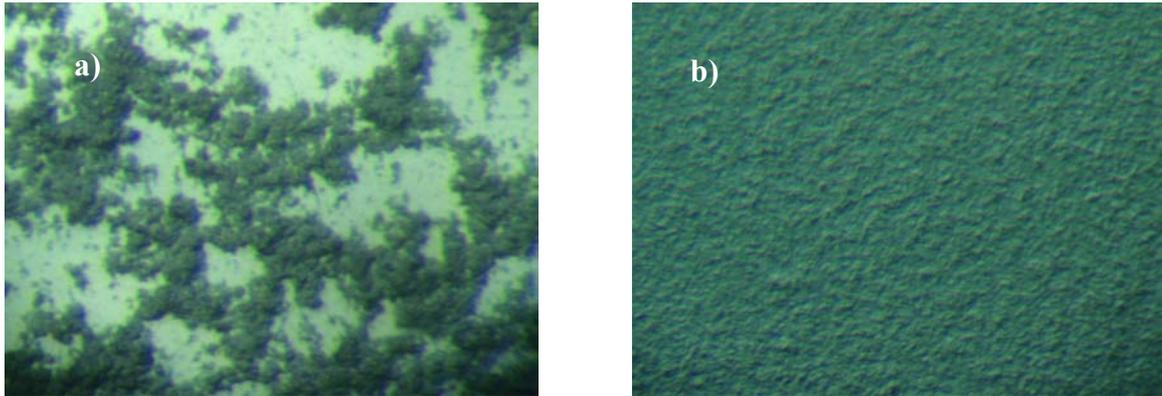
No processo de trituração de uma amostra de 7g de silicato de zinco dopado com manganês, foi utilizado o moinho de bolas descrito no item 3.1.1 do capítulo 3. Por meio de processos de decantação (item 3.1.2), fracionamos a amostra inicial em três outras com grãos de tamanhos variados - grandes, intermediários e pequenos. Como resultado das decantações tem-se que aproximadamente 65 % das partículas grandes no silicato virgem diminuem de tamanho após o processo de trituração, acarretando um aumento nas partículas de tamanho intermediário e pequeno de cerca de 32 % e 35 %, respectivamente.

Das micrografias da figura 3.2 (item 3.1.2), observamos que, além de reduzir o tamanho dos grãos do silicato, o moinho de bolas foi capaz de arredondar e homogeneizar esses grãos. Na amostra não tratada (virgem) os maiores grãos, em maior quantidade, situam-se entre 2,5 e 3  $\mu m$  enquanto os menores atingem um valor mínimo de 0,5  $\mu m$ . Na amostra tratada o tamanho dos maiores grãos não excede 1,5  $\mu m$  e os menores, em maior quantidade, atingiram valores inferiores a 0,2  $\mu m$  (200 nm).

A uniformização geométrica no silicato era tão desejada quanto a diminuição do tamanho de suas partículas. Segundo os estudos de Cho e Chang [9], partículas menores e arredondadas são capazes de exibir maior intensidade luminosa que os grãos maiores e com outros formatos.

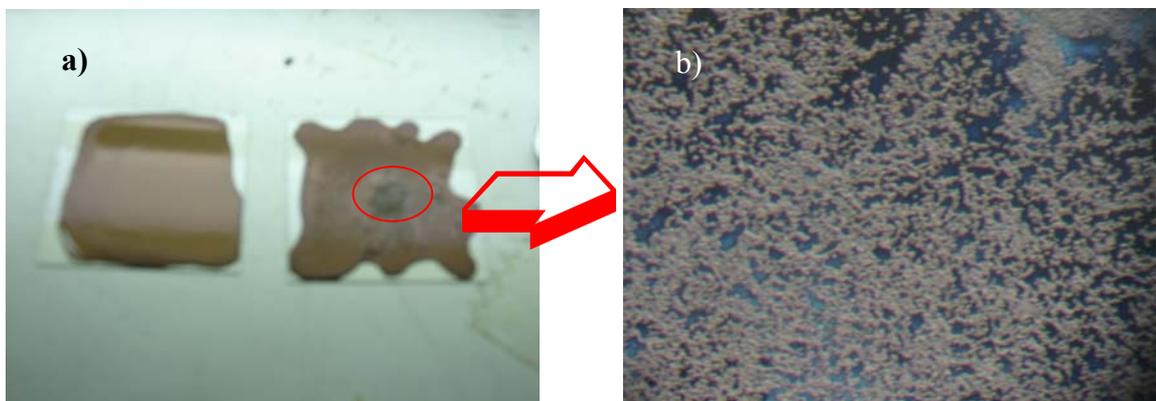
#### 4.2. Preparação de Filmes de Polianilina (PANI)

Na figura 4.1 (a) pode-se observar a fotografia de uma amostra de polianilina dopada oriunda de uma solução do polímero com DMF, e, à direita, figura 4.1 (b), um filme confeccionado nas mesmas condições com NMP. Nota-se claramente das fotografias que o NMP é mais apropriado para a dissolução do polímero.



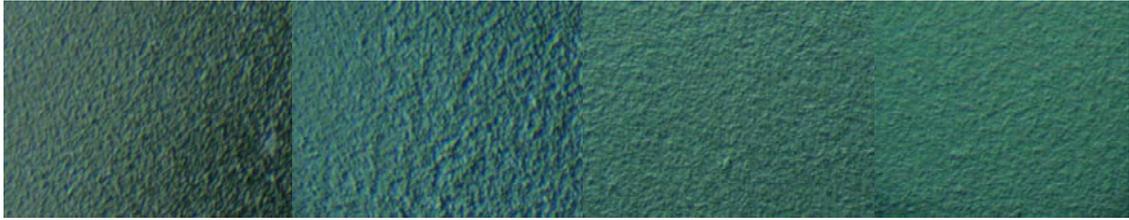
**Figura 4.1.** a) Fotografia de um filme de polianilina dopada com TSA não dissolvida, e b), de um filme do polímero dopado e completamente dissolvido - ampliada em 10 vezes.

Na figura 4.2 (a) pode ser observada a fotografia obtida para dois filmes de PANI pura. O filme da esquerda foi obtido a partir de uma solução filtrada, não sendo adotado este procedimento para o filme da direita. Na figura 4.2 (b) pode-se observar a pequena região destacada na figura 4.2 (a) ampliada em 10 vezes.



**Figura 4.2.** a) Fotografia de dois filmes de PANI pura – solução filtrada (esquerda) e não filtrada (direita) e b), ampliação de 10 vezes do detalhe da figura a).

Cinco filmes foram preparados com o procedimento mencionado acima; dissolução, filtragem e dopagem. O filme do polímero não dopado, um filme de coloração marrom escura, não está presente nas fotos da figura 4.3, a seguir. Os filmes na seqüência são filmes de polianilina 25%, 50%, 75% e 100% dopada, respectivamente.

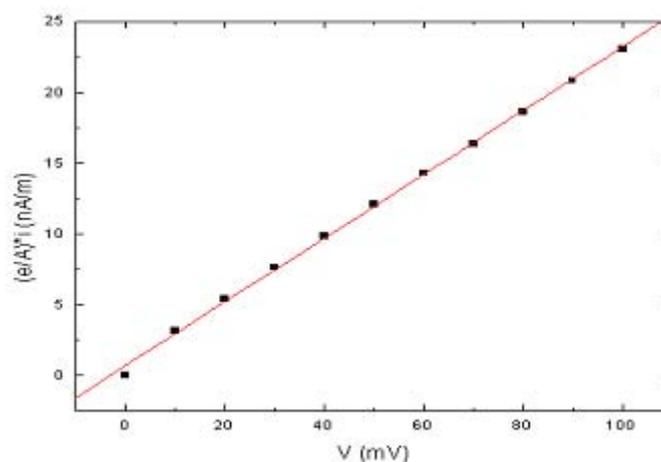


**Figura 4.3.** Da esquerda para a direita estão apresentadas fotografias de filmes de PANI dopada com TSA em 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente, destaca-se a mudança de coloração dos filmes.

Todas as fotos até aqui apresentadas foram feitas com uma máquina digital Sony 5.1 megapixels Cyber-shot acoplada a uma lupa de alta resolução ajustada para um aumento de 10 vezes. Nessas fotos fica evidente a alteração gradual na coloração dos filmes conforme o percentual em massa de TSA nas amostras; quanto maior a dopagem, mais intensa fica a coloração esverdeada da solução e também do filme formado.

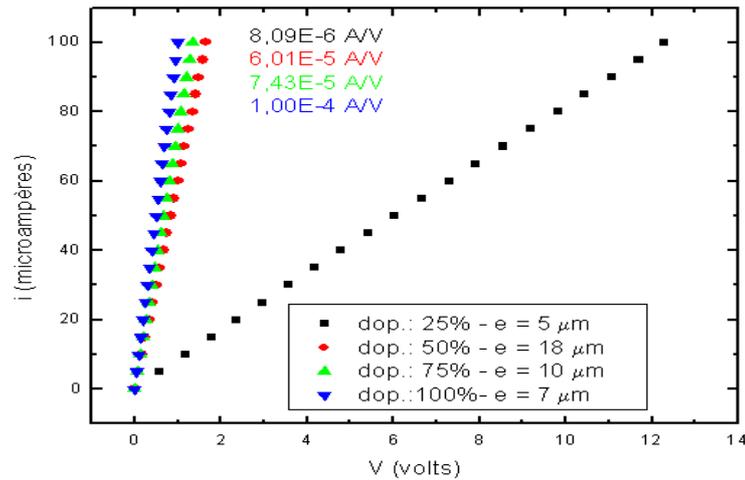
#### 4.2.1. Condutividade Elétrica de Filmes de Polianilina

O coeficiente angular da curva representada na figura 4.4 nos fornece a condutividade elétrica em siemens por metro de um filme de polianilina pura (não dopada). As medidas de corrente e tensão foram obtidas em baixo vácuo usando-se o sistema do criostato descrito no item 3.2.1. O filme de polianilina, com cerca de 7  $\mu\text{m}$  de espessura e eletrodos de ouro evaporados em circunferências de 12 mm de diâmetro, secou em estufa a 60°C por 15 h e apresentou um valor de condutividade elétrica da ordem de  $10^{-7}$  S/m.



**Figura 4.4.** Condutividade elétrica da PANI pura.

Os valores de condutividade elétrica dos filmes de polianilina dopada só puderam ser obtidos com o sistema quatro pontas, descrito em 3.2.2. Todos os quatro filmes, depositados em substratos de vidro comum, possuíam 3,80 cm de comprimento e 2,40 cm de largura, dimensões que estão dentro do intervalo de confiança para o emprego da expressão (14) encontrada na calibração do sistema (item 3.2.3).



**Figura 4.5.** Curva  $i$  vs  $V$  de filmes de polianilina com diferentes graus de dopagem obtidas pelo método Quatro Pontas.

Utilizando a expressão (14) e os valores de  $i/V$  e de espessura apresentados na figura 4.5, tem-se, respectivamente para os filmes 25%, 50%, 75% e 100% dopados, os seguintes valores de condutividade elétrica 0,39 S/m, 0,80 S/m, 1,76 S/m e 3,41 S/m.

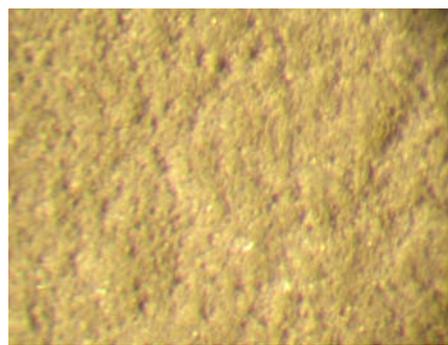
É importante salientar que a polianilina sintetizada nesse trabalho teve sua condutividade elétrica aumentada **dez milhões de vezes** quando passou do estado não dopado ao plenamente dopado.

### 4.3. Confecção de Blendas Poliméricas

Superfícies de blendas com polianilina dopada e P(VDF-TrFE)70/30 nas proporções em massa de 25/75, respectivamente, em função da taxa de evaporação do solvente para filmes com espessura de aproximadamente 100 µm podem ser observadas na figura 4.6.



45°C por 24h



70°C por 24 h



90°C por 2h

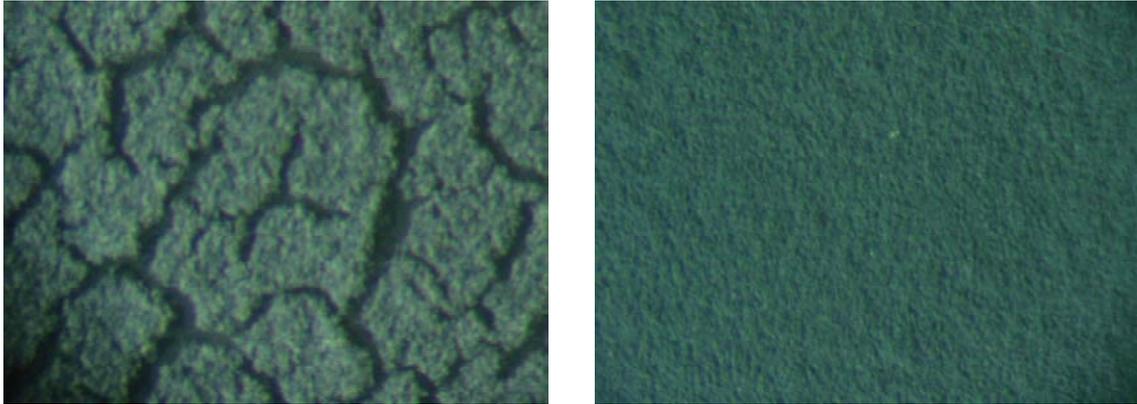


120°C por 1,5h

**Figura 4.6.** Fotografias de blendas PANI/P(VDF-TrFE)70/30 - 25/75 para diferentes valores de taxas de evaporação.

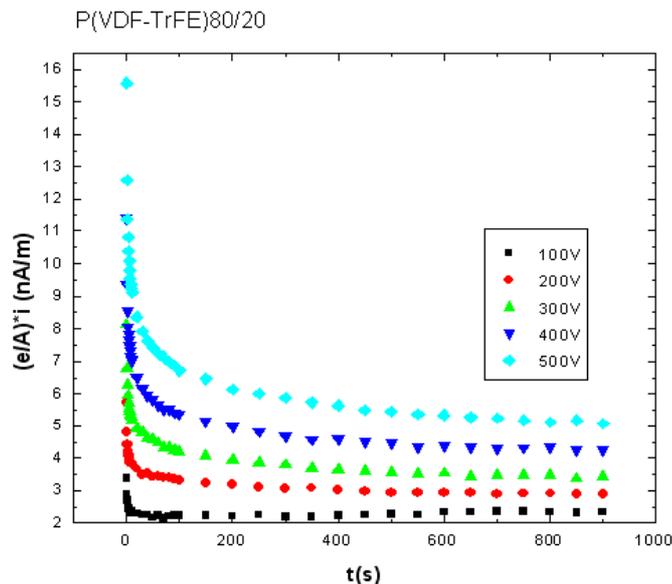
A velocidade de evaporação do solvente influencia na morfologia da amostra. Como pode ser observado da figura 4.6, a superfície torna-se mais lisa e homogênea quando a temperatura de secagem da amostra passa de 45°C para 70°C. Irregularidades (pequenos buracos) tornam-se visíveis de 70°C a 90°C e são acentuadas com a elevação da temperatura de 90°C a 120°C. Filmes secos a temperaturas variando de 50°C a 70°C são os que apresentam as superfícies mais lisas e de melhor qualidade.

A figura 4.7 evidencia a evolução conquistada no processo de confecção dos filmes. Nesta figura são comparadas duas blendas, uma preparada sem o processo de filtragem e sem os cuidados necessários no manejo do ácido (TSA-altamente higroscópico), e, outra, preparada com todos os cuidados indispensáveis à formação de um bom filme.

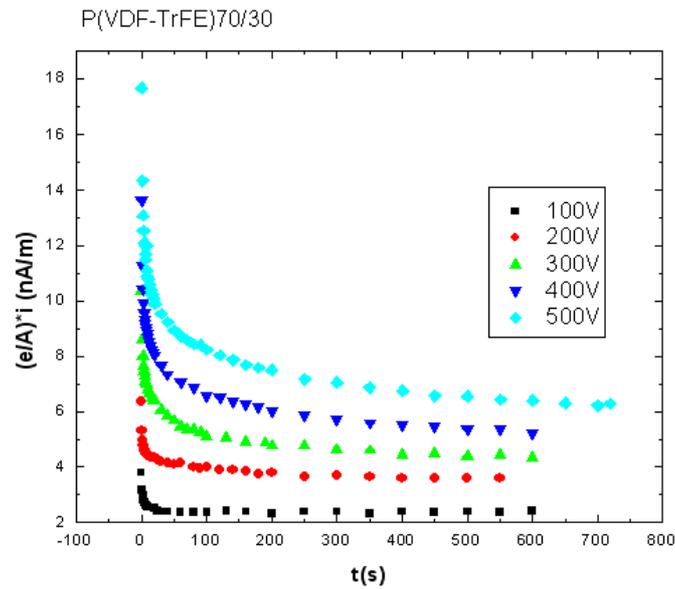


**Figura 4.7.** À esquerda está apresentada a fotografia de uma blenda de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 confeccionada sem os cuidados necessários no manejo do ácido e sem o processo de filtragem da PANI. A mesma blenda, mostrada à direita, evidencia a evolução na preparação desses filmes tomando-se os cuidados indispensáveis.

Nas figuras 4.8 e 4.9 estão representadas as curvas que mostram o comportamento da corrente elétrica atravessando os copolímeros P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30 em função do tempo para diversos valores de potenciais aplicados. As amostras utilizadas nestas medidas possuem espessura de 24  $\mu\text{m}$  e eletrodos de ouro evaporado, com 12 mm de diâmetro. As curvas mostram que esses copolímeros possuem um longo tempo de relaxação dielétrica.

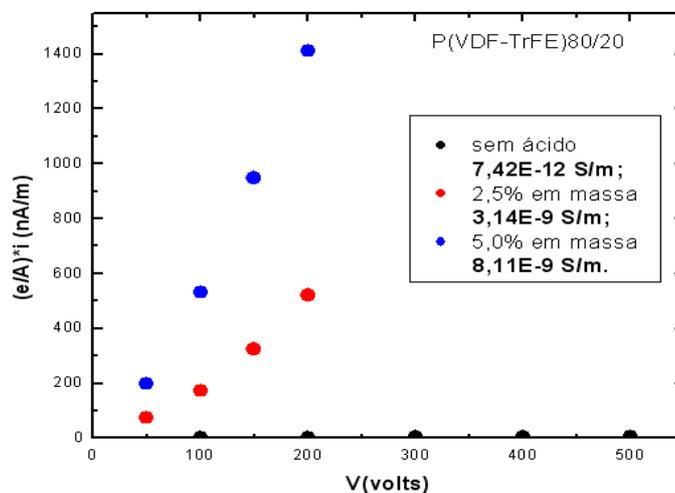


**Figura 4.8.** Curva de corrente em função do tempo para uma amostra de P(VDF-TrFE)80/20 submetida a vários valores de tensão aplicados entre seus terminais.



**Figura 4.9.** Curva de corrente em função do tempo para uma amostra de P(VDF-TrFE)70/30 submetida a vários valores de tensão aplicados entre seus terminais.

Uma de nossas preocupações durante os procedimentos para a confecção das blendas foi se o excesso de TSA resultante do processo de dopagem da PANI pudesse de alguma forma modificar também a condutividade elétrica da mistura do ácido com o polímero isolante, empregado inicialmente apenas para melhorar as propriedades mecânicas das amostras. Para tanto, introduzimos, *in situ*, pequenas quantidades de TSA nos copolímeros P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30, realizando medidas de condutividade elétrica. Os resultados destas medidas, figuras 4.10 e 4.11, indicam que a condutividade elétrica exibida pelos copolímeros puros são da ordem de  $10^{-11}$  S/m, podendo aumentar aproximadamente três ordens de grandeza para misturas envolvendo pequena quantidade de ácido.



**Figura 4.10.** Variação da condutividade elétrica da mistura do copolímero P(VDF-TrFE)80/20 com pequena quantidade de ácido adicionada.

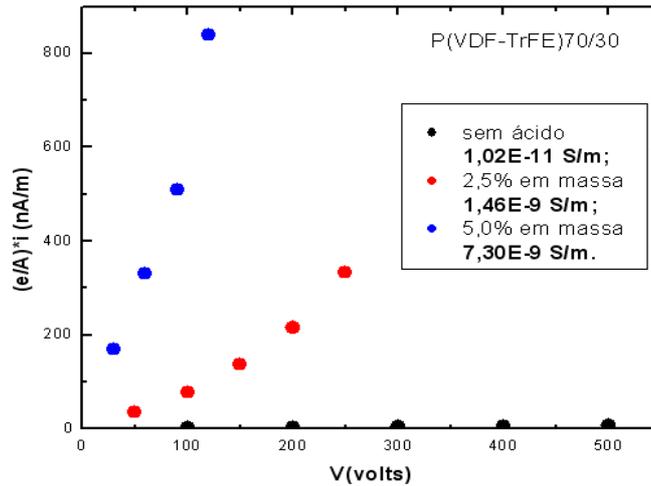


Figura 4.11. Variação da condutividade elétrica da mistura do copolímero P(VDF-TrFE)70/30 com pequena quantidade de ácido adicionada.

A diferença de condutividade elétrica entre os copolímeros (ordem de  $10^{-11}$  S/m) e o PVC (ordem de  $10^{-14}$  S/m) é muito alta, embora tanto um quanto outro formem blendas auto-sustentáveis e com boas propriedades mecânicas com a polianilina dopada. Com a inserção, *in situ*, de pequena quantidade de ácido (TSA) no PVC, no entanto, a mistura TSA/PVC passa a apresentar um valor de condutividade elétrica praticamente da mesma ordem de grandeza que os apresentados pelos copolímeros do PVDF ( $\sim 10^{-11}$  S/m). Na figura 4.12 pode-se observar o aumento na condutividade elétrica da mistura TSA/PVC com 2,5% em massa de TSA.

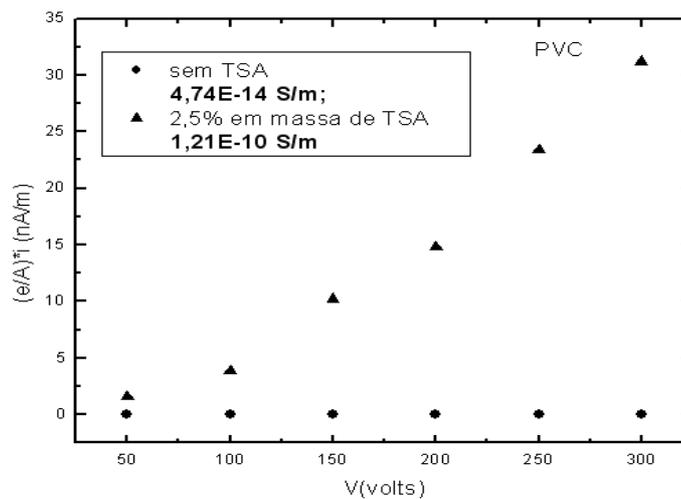


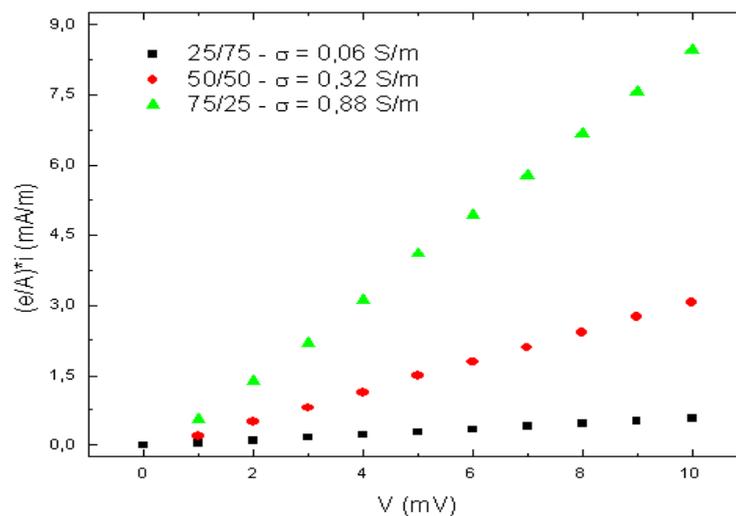
Figura 4.12. Aumento de condutividade elétrica da mistura PVC com TSA.

O tempo de relaxação dielétrica do PVC mostrou-se desprezível em comparação aos apresentados pelos copolímeros, P(VDF-TrFE)80/20 e P(VDF-TrFE)70/30.

Para que no futuro o dispositivo proposto possa vir a funcionar como um display, estudos sistemáticos com o PVC e outros polímeros isolantes seriam interessantes. O PVC, por exemplo, talvez pudesse tornar-se uma alternativa mais atrativa e barata para esses dispositivos.

#### 4.4. Condutividade elétrica de Blendas PANI/P(VDF-TrFE)80/20

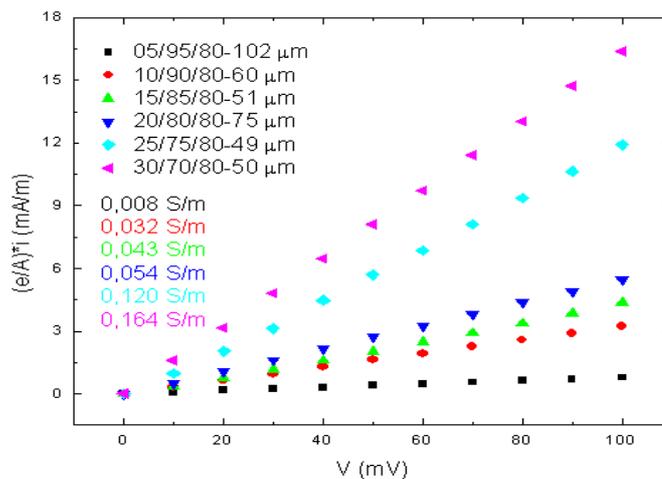
A condutividade elétrica de uma blenda polimérica depende fundamentalmente do grau de dopagem do polímero condutor envolvido e da proporção em massa desse polímero na blenda. Na figura 4.13, pode-se observar que a inclinação das curvas é acentuada com o aumento da proporção de PANI 100% dopada na blenda. Os valores de condutividade elétrica, extraídos diretamente do coeficiente angular das retas, são de 0,06 S/m, 0,32 S/m e 0,88 S/m para blendas 25/75, 50/50 e 75/25, respectivamente. As medidas  $i \times V$  foram realizadas em baixo vácuo com o criostato e a fonte de tensão Keithley 2410C. As espessuras das blendas de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 citadas na figura 4.13 são de 17  $\mu\text{m}$ , 54  $\mu\text{m}$  e 33  $\mu\text{m}$  para as proporções em massa de 25/75, 50/50 e 75/25, respectivamente.



**Figura 4.13.** Aumento da condutividade elétrica de blendas de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 para diferentes proporções em massa dos polímeros na blenda.

## 4.5. Medida da Condutividade Elétrica de Compósitos

Compósitos com diferentes proporções em massa de PANI e P(VDF-TrFE)80/20 com eletrodos de ouro evaporados dos dois lados foram confeccionados para a realização de medidas de condutividade elétrica do filme. A figura 4.14 que segue representa a diferença de condutividade elétrica dos vários compósitos com diferentes proporções em massa de PANI e P(VDF-TrFE)80/20. Valores de condutividade iguais a 0,008 S/m, 0,032 S/m, 0,043 S/m, 0,054 S/m, 0,120 S/m e 0,164 S/m foram encontrados, respectivamente, para os compósitos 05/95/80, 10/90/80, 15/85/80, 20/80/80, 25/75/80 e 30/70/80.



**Figura 4.14.** Aumento da condutividade elétrica para compósitos de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF com diferentes proporções em massa dos polímeros na blenda.

As medidas de  $ixV$  foram realizadas em baixo vácuo no criostato utilizando uma fonte de tensão Keithley 2410C.

A faixa de condutividade mais adequada para compósitos de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF com a PANI 100% dopada está em torno de  $10^{-3}$  S/m, que corresponde às proporções em massa de 03/97/80 a 05/95/80.

## 4.6. Dispositivo

O dispositivo proposto, cujo diagrama esquemático está representado na figura 3.11 do capítulo anterior, é confeccionado com um compósito semicondutor de blenda polimérica e silicato de zinco fosforoso aprisionado entre dois eletrodos condutores de diferentes funções trabalho.

O primeiro problema observado no dispositivo foi a emissão de luz pelo lado oposto ao desejado. A seguir está apresentada na figura 4.15 uma fotografia de um dispositivo em operação, emitindo luz pelo eletrodo de Al, quando deveria estar emitindo pelo eletrodo transparente de FTO:



**Figura 4.15.** Dispositivo PANI/P(VDF-TrFE)/SZF, emitindo luz pelo eletrodo de Al.

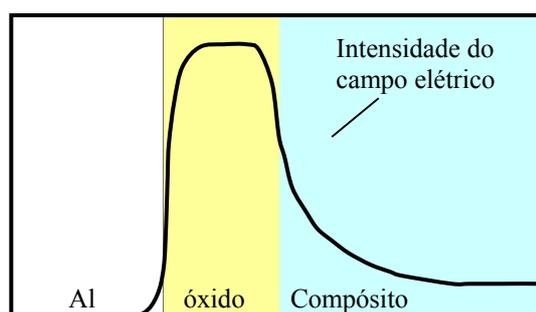
O dispositivo, destacado na figura 4.15 emitindo luz esverdeada, foi confeccionado com um compósito de PANI/P(VDF-TrFE)/SZF. É bom ressaltar que apesar da massa de SZF ser relativamente alta nesses compósitos se comparada à massa total de polímero (80% em massa), o volume total acrescentado é bastante reduzido devido à sua elevada densidade (4,1 g/ml). Na figura 4.16, o dispositivo, a fonte de tensão e o criostato aberto podem ser visualizados. Essa fotografia corresponde à observada na figura 4.15, com as lâmpadas do laboratório acesas.



**Figura 4.16.** Fotografia de um dispositivo PANI/P(VDF-TrFE)/SZF em substrato de FTO com três eletrodos de Al evaporados.

A emissão de luz pelo dispositivo se deu pelo lado oposto ao planejado. A luz foi emitida pelo eletrodo de Al quando esperávamos que saísse pelo FTO. Esse foi o primeiro problema relacionado ao funcionamento do dispositivo. Uma hipótese plausível para a explicação dessa inversão na emissão seria a formação de uma película isolante de óxido na interface compósito/eletrodo de Al evaporado. A existência dessa fina camada isolante pode concentrar sobre ela quase todo o campo elétrico aplicado na amostra. Os elétrons injetados nesta camada seriam fortemente acelerados em direção as partículas de silicato, o que geraria luz por catodoluminescência. Num primeiro momento, seguindo está hipótese, deveríamos

esperar que, invertendo-se o sentido do campo elétrico aplicado, a emissão de luz fosse interrompida. Contudo essa interrupção não foi observada. Se considerarmos que a intensidade do campo elétrico não caia bruscamente na interface Al/compósito, como



indicado na figura 4.17 é de se esperar que ainda possa ocorrer efeito de catodoluminescência, mesmo com o campo

**Figura 4.17.** Proposta para variação da intensidade do campo elétrico na interface entre o eletrodo de Al e o compósito.

eléctrico invertido, porém com menor intensidade luminosa, como realmente foi observado.

Seguindo as hipóteses acima tivemos duas idéias para tentar intensificar a luz emitida e ainda fazer com que fosse gerada próxima ao eletrodo transparente de FTO ou ITO. Essas idéias estão expostas a seguir:

1) A primeira delas consiste na confecção de uma película nanométrica de um polímero isolante e transparente a luz visível depositada sobre o eletrodo de ITO ou FTO. Essa película isolante seria, a princípio, responsável por deslocar o campo elétrico aplicado do óxido, próximo ao eletrodo de Al, concentrando-o sobre ela, que está do lado do ITO ou FTO. Dessa forma esperávamos inverter a emissão de luz pelo dispositivo.

Pelo método “spin coating”, um filme bastante fino de PAI foi reticulado (geração de ligações intermoleculares cruzadas) a aproximadamente 200°C por 15 min sobre o eletrodo. No entanto, mesmo estando reticulada, essa camada de PAI foi dissolvida pelo NMP presente no compósito, no momento da formação do filme. Também pelo mesmo método, tentamos depositar no substrato uma fina camada de polietileno de baixa densidade (LDPE), que não é dissolvido pelo NMP. Dissolvido em Xilol, o LDPE foi depositado no substrato. Contudo, verificamos que filmes muito finos confeccionados com esse polímero apresentam falhas e enrugamentos em praticamente toda a sua extensão. Talvez um estudo mais sistemático possa

resultar em melhor formação de filmes nanométricos utilizando o LDPE ou a PAI. Esta é ainda uma questão em aberto.

2) A outra idéia foi tentar utilizar como eletrodo transparente uma lamínula de vidro com uma camada muito fina de Al (da ordem de alguns poucos  $\mu\text{m}$ ) na qual o compósito seria depositado na forma de filme, eliminando desta forma o substrato de FTO ou ITO. Sobre o compósito seria, então, evaporado um eletrodo de Au, que praticamente não formaria aquela camada indesejada de óxido. Contudo, o Al não aderiu adequadamente aos substratos de vidro. Mesmo em superfícies atacadas com ácido fluorídrico a adesão foi baixa. Essa idéia foi também descartada, naquele momento.

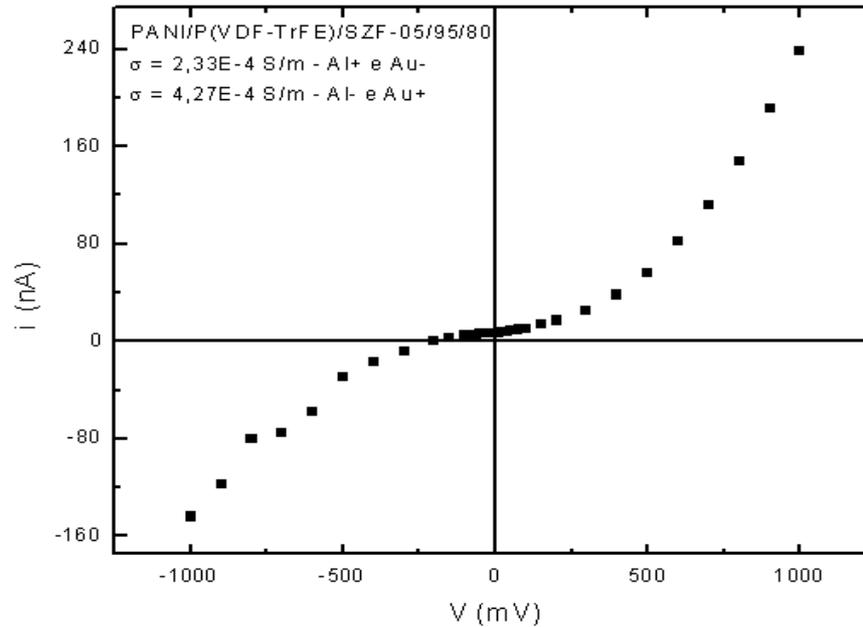
O problema da emissão de luz pelo eletrodo de Al não foi, portanto, solucionado para os dispositivos que utilizam a PANI como polímero condutor.

Outro problema encontrado foi o referente à fraca aderência do filme ao substrato, já exposto na seção 3.5.1.

Tentamos solucionar esse problema realizando o ataque químico nos substratos, como descrito na seção 3.6. O ataque químico descrito foi efetuado sem êxito tanto em substratos de ITO quanto nos de FTO.

Por serem auto-sustentáveis, a solução encontrada para o problema de fraca aderência foi evaporar eletrodos com diferentes funções trabalho dos dois lados do compósito, dispensando assim a utilização de substratos. Dispositivos confeccionados desta forma são bastante flexíveis.

De um dos lados do filme, evaporamos um eletrodo de ouro (função trabalho  $\sim 5,1$  eV) e do outro lado um eletrodo muito fino de alumínio (função trabalho  $\sim 4,28$  eV), com aproximadamente 30 nm de espessura por onde a luz seria emitida. Devido a diferença nos valores de função trabalho dos eletrodos evaporados, a corrente atravessa o dispositivo com maior facilidade quando usamos o eletrodo de Al como terminal negativo, esta é portanto a configuração de corrente direta. Na figura 4.18 pode-se observar o comportamento de diodo apresentado por um dispositivo de 42  $\mu\text{m}$  de espessura e eletrodos de Au e Al evaporados em circunferências de 7 mm de diâmetro. Esse dispositivo foi confeccionado com um compósito de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF nas proporções em massa de 05/95/80, ou seja, 5% em massa de PANI na blenda polimérica e uma quantidade de SZF equivalente a 80% da massa da blenda.



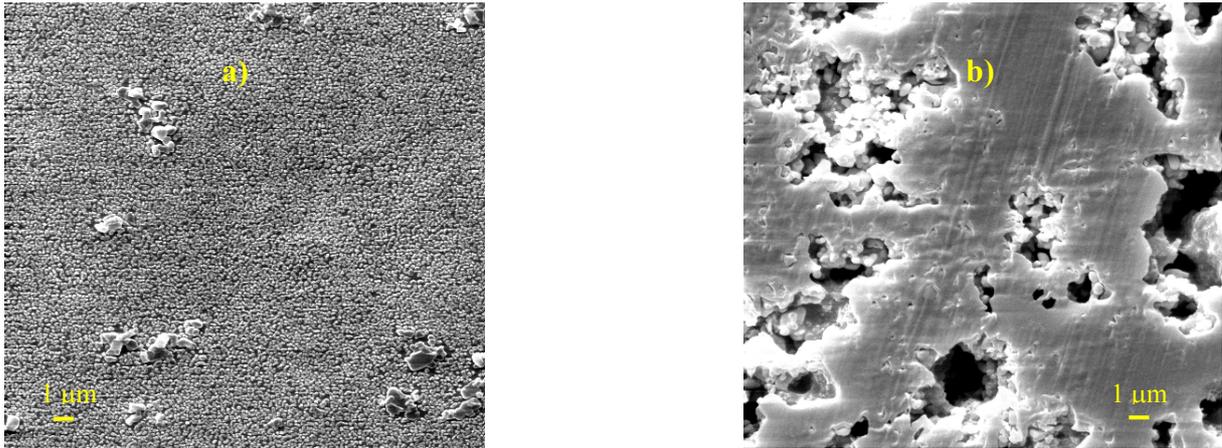
**Figura 4.18.** Curva de diodo apresentada por um dispositivo com composto de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF – 05/95/80.

A condutividade elétrica apresentada pelo dispositivo utilizando-se o eletrodo de Al como terminal positivo é de aproximadamente  $2,33 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$  e praticamente dobra ( $\sim 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ ) quando se utiliza esse eletrodo como terminal negativo.

#### 4.7. Análises Micrográficas de Blendas e Compósitos

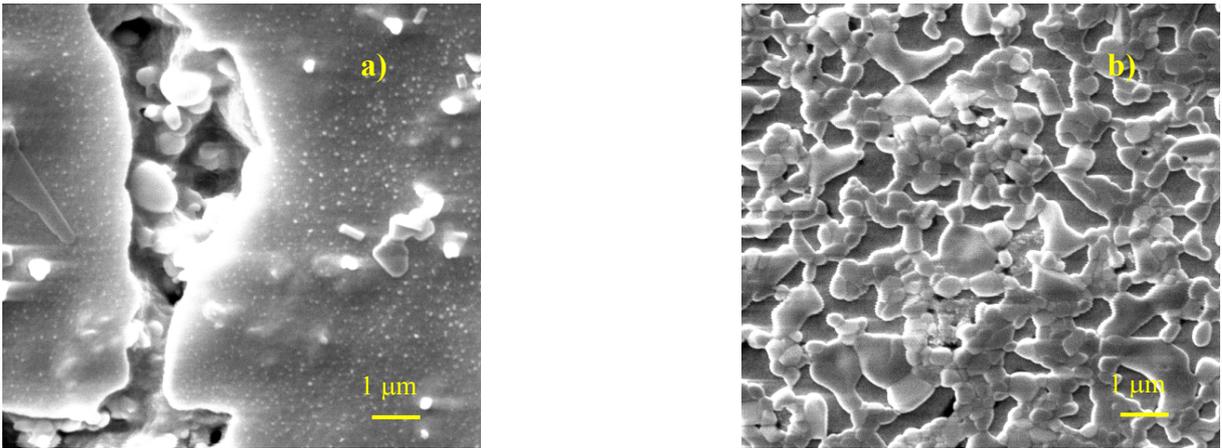
Na figura 4.19 (a) e (b) têm-se micrografias (aumento de 2000 vezes da superfície que estava voltada ao substrato) de blendas de PANI/P(VDF-TrFE)80/20 nas proporções em massa de 05/95 e de POMA/P(VDF-TrFE)80/20 nas proporções em massa de 25/75, respectivamente. Analisando essas micrografias, pode-se observar que a PANI não se mistura adequadamente ao P(VDF-TrFE)80/20 (formação de duas fases), o que acarreta a formação de ilhas condutoras no filme e, conseqüentemente, a formação de regiões com diferentes valores de condutividade elétrica entre os mesmos dois eletrodos. Dessa forma, para que o campo elétrico entre os eletrodos de Au e Al atinja valores adequados para excitar os centros luminescentes do luminóforo, num composto utilizando essa blenda, as regiões de maior condutividade (regiões das ilhas condutoras de PANI) ficam submetidas a valores muito mais intensos de corrente elétrica, o que ocasiona a ruptura do filme nessas regiões. Isso explica a instabilidade das blendas com PANI frente à corrente elétrica que atravessa o filme. De modo

análogo, pode-se explicar a estabilidade das blendas de POMA/P(VDF-TrFE)80/20 quando submetidas a campos elétricos da mesma ordem de grandeza que aqueles aplicados em blendas com PANI. Como pode ser observado na figura 4.19. (b), a não formação de duas fases evidencia que a miscibilidade da POMA com o copolímero é muito superior à da PANI e, a não formação de ilhas condutoras explica a maior estabilidade destas blendas à passagem de corrente elétrica.



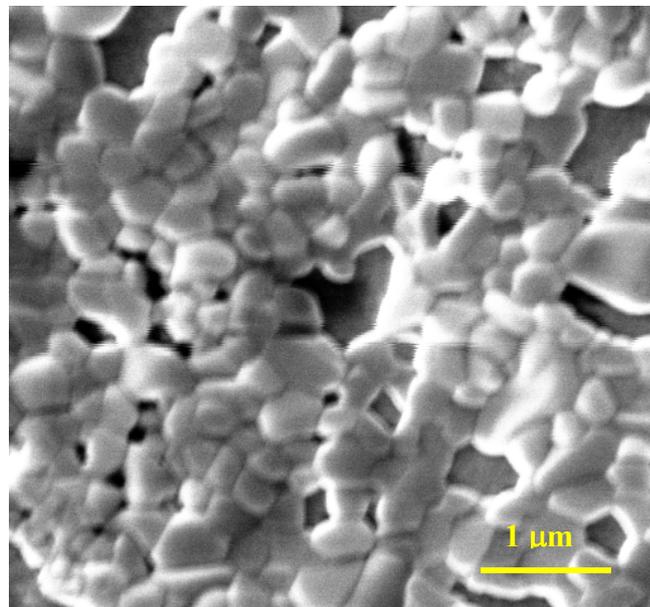
**Figura 4.19.** MEV-aumento de 2000 vezes de a) blenda de PANI/P(VDF-TrFE)80/20-05/95 e b) blenda de POMA/P(VDF-TrFE)80/20-25/75.

Na figura 4.20. (a) e (b) estão apresentadas micrografias (aumento de 5000 vezes da superfície que estava voltada ao substrato) de compósitos de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-05/95/80 e de POMA/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-25/75/80, respectivamente. Pode-se notar na figura 4.20 (b) que os grãos de  $Zn_2SiO_4:Mn$  espalham-se de forma mais homogênea por todo o filme no compósito que utiliza a POMA. No compósito envolvendo a PANI (Fig. 4.20 (a)), o espalhamento dos grãos do silicato fica comprometido, uma vez que esses grãos ficam presos em reentrâncias presentes no filme. Além disso, nos compósitos com POMA os grãos ficam bem envolvidos pela blenda polimérica aumentando a probabilidade de choques dos elétrons com os luminóforos, já que a densidade de corrente é uniforme na amostra.



**Figura 4.20.** MEV-aumento de 5000 vezes de a) compósito de PANI/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-05/95/80 e b) compósito de POMA/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-25/75/80.

O envolvimento dos grãos de silicato de zinco dopado com manganês pela blenda polimérica de POMA/P(VDF-TrFE)80/20-25/75 pode ser observado mais facilmente na figura 4.21.

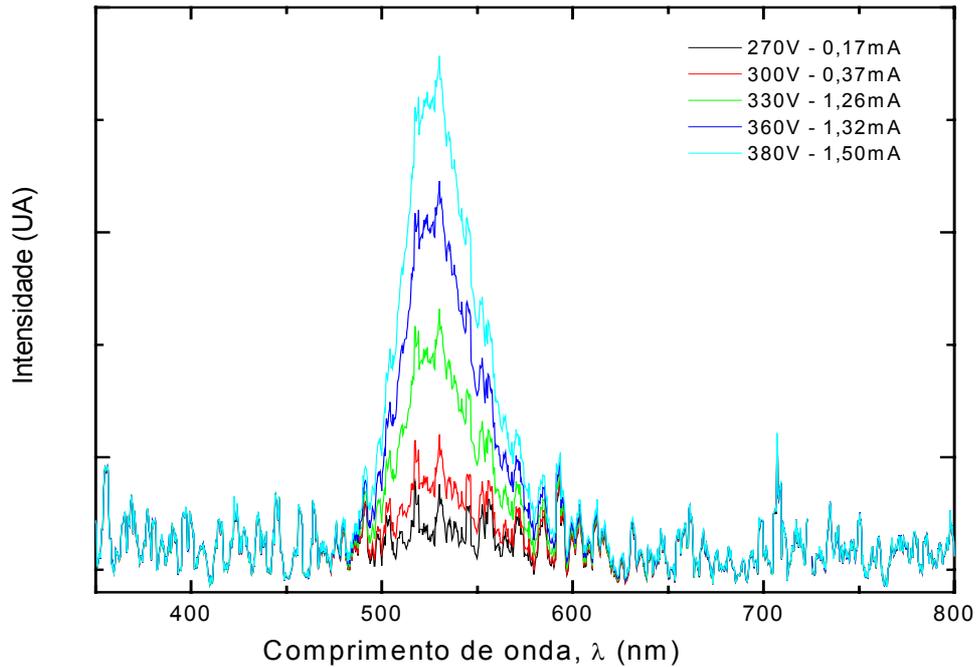


**Figura 4.21.** MEV-aumento de 10000 vezes de compósito de POMA/P(VDF-TrFE)80/20/SZF-25/75/80.

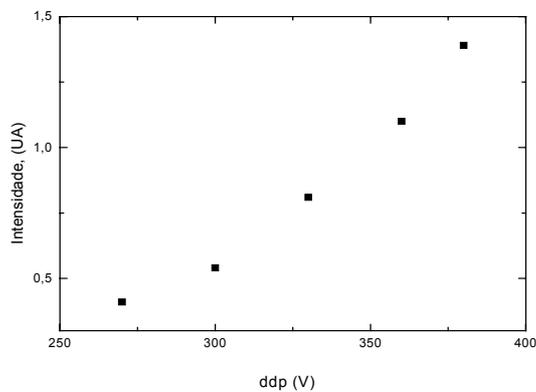
## 4.8. Medidas Eletro-Ópticas nos Dispositivos

Medidas eletro-ópticas em dispositivos utilizando como polímero condutor a PANI não foram realizadas, pois o equipamento que dispomos no momento para este fim (Espectrômetro OceanOptics USB2000) apresenta baixa sensibilidade. Embora sendo a emissão de luz visível a olho nu, não foi possível levantar dados eletro-ópticos para estes dispositivos nem mesmo com auxílio de lentes para focalização da luz emitida sobre o detector. Assim, as medidas que seguem foram realizadas para amostras contendo como polímero condutor a POMA, um polímero derivado da polianilina mais apropriado para ser empregado nos dispositivos luminescentes. Os métodos para confecção dos dispositivos foram os mesmos que os adotados para a PANI. A diferença é que neste caso obtém-se boa adesão do composto aos substratos de ITO e FTO.

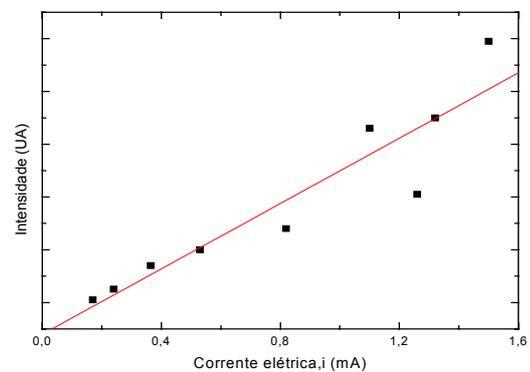
Na figura 4.22 estão apresentados os resultados obtidos em medidas de intensidade luminosa relativa em função do comprimento de onda da luz emitida para diferentes potenciais aplicados num dispositivo de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF. Por ser baixa a sensibilidade de nosso equipamento de medida, os níveis de ruído observados nas medidas e os potenciais de operação necessários para emissão significativa de luz, foram bastante elevados. Contudo, pode-se observar na figura 4.22 que o comprimento de onda correspondente ao pico de intensidade máxima,  $\lambda = 528$  nm, não sofre deslocamento com o potencial aplicado. É bom salientar que com cerca de 50 V o dispositivo já estava em operação, sendo possível observar a emissão de luz a olho nu.



**Figura 4.22.** Intensidade de luz emitida em função do comprimento de onda para diferentes potenciais aplicados ao dispositivo de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF – 25/75/80.



**Figura 4.23.** Intensidade luminosa emitida em função do potencial aplicado para uma amostra de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF.



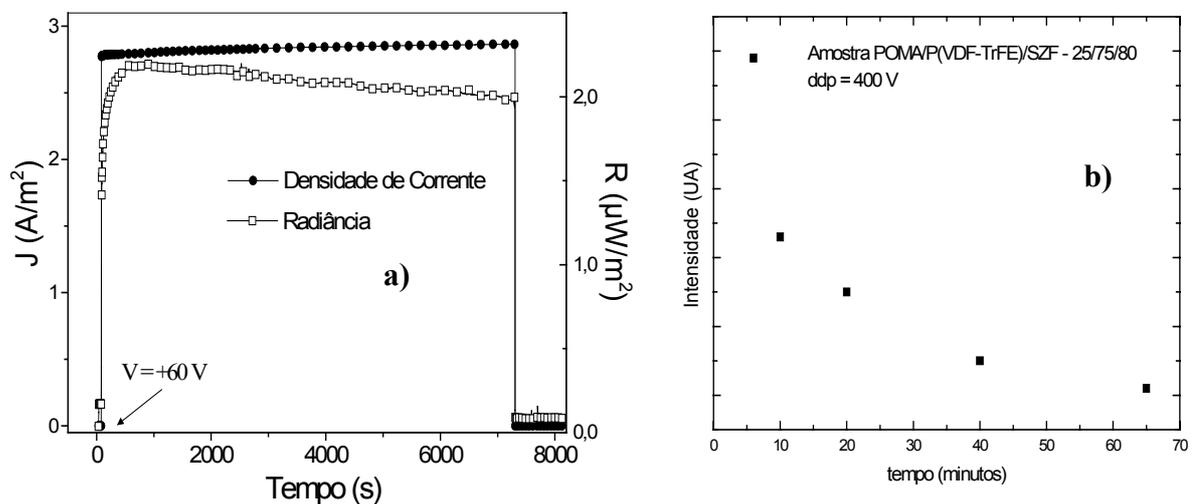
**Figura 4.24.** Intensidade luminosa emitida em função da corrente elétrica para uma amostra de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF.

Para a construção da figura 4.23, foram extraídos da figura 4.22 dados de intensidade de luz emitida em função do potencial aplicado. A dependência entre a intensidade e o potencial é do tipo  $I = k V^n$  com  $n = 3,4$ .

Se compararmos os resultados da figura 4.23 com o da figura 4.24, podemos observar que para o primeiro existe uma dependência do tipo potência enquanto para o segundo, a

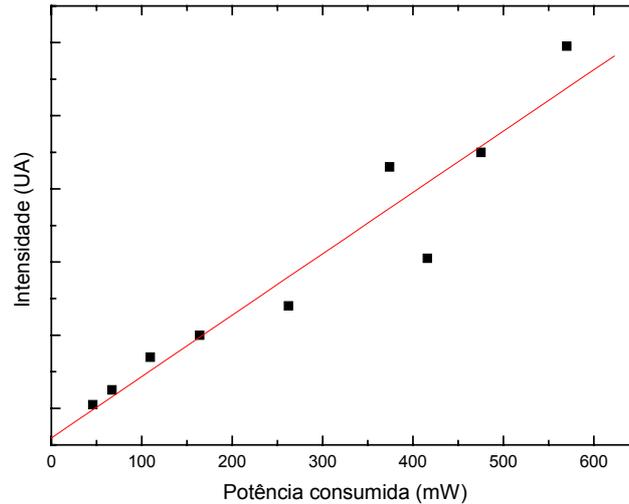
dependência entre as grandezas é linear. Isso reforça nossas hipóteses, propostas na seção 4.6 de que o fenômeno responsável pela geração de luz deva ser catodoluminescência, ou seja, está mais intimamente ligado ao potencial de aceleração dos elétrons.

Na figura 4.25 apresentamos os resultados relativos à estabilidade do dispositivo confeccionado com POMA/P(VDF-TrFE)/ZSF submetidos a dois diferentes potenciais de operação. Na figura 4.25 (a) pode-se observar que para o potencial de operação de 60V o dispositivo apresenta excelente estabilidade no tempo. A queda da corrente para um período de operação de 2 h foi menor do que 3%. Já para o dispositivo submetido a um potencial de operação extremamente elevado (400 V), figura 4.25 (b), pode-se observar que este se degrada rapidamente perdendo suas propriedades de emissão após pouco mais de 1 h.



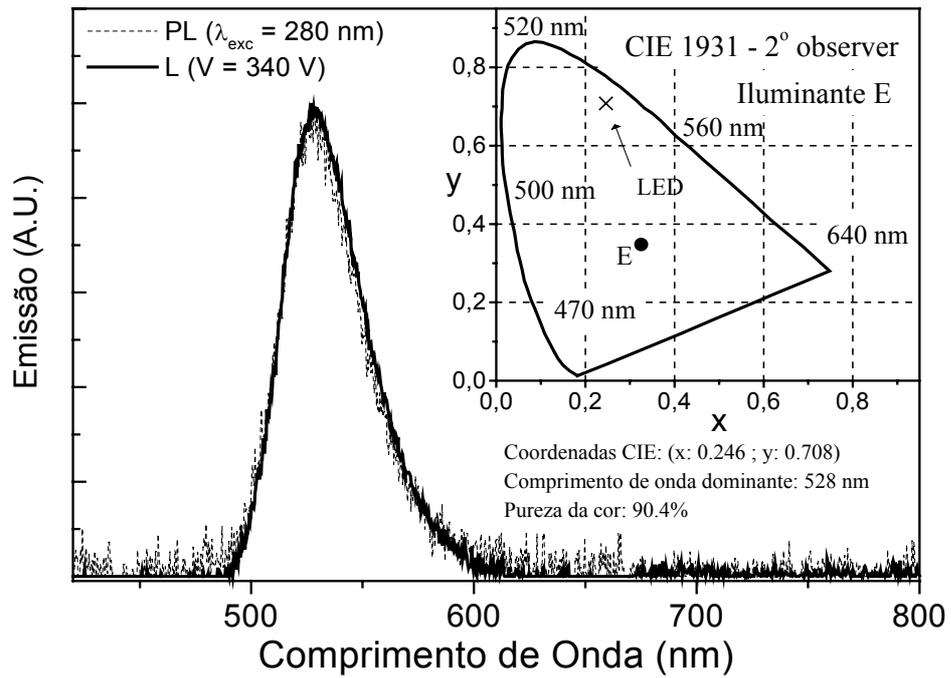
**Figura 4.25.** Curvas de estabilidade no tempo para dois dispositivos de POMA/P(VDF-TrFE)/ZSF a) para baixo potencial de operação e b) para potencial máximo de operação.

Na figura 4.26 pode-se observar a existência de uma dependência linear entre a potência consumida e a intensidade relativa de luz emitida. Esta dependência indica baixa geração de calor, sendo a energia consumida utilizada basicamente nos processo radiativos.



**Figura 4.26.** Intensidade em função da potência consumida para um dispositivo de POMA/P(VDF-TrFE)/SZF – 25/75/80.

Finalmente, uma outra característica importante que deve ser determinada para o dispositivo é seu espectro de cor. Na figura 4.27 pode-se observar os espectros de L e PL. O espectro de PL foi obtido por excitação com luz monocromática de  $\lambda = 280$  nm e, o espectro de luminescência (L), obtido mediante aplicação de 340 V de tensão nos terminais do dispositivo. Esse espectro apresenta um pico em  $\lambda = 528$  nm tanto para a L como para a PL e uma largura de banda, a meia altura, de cerca de 45 nm. A estrutura similar entre os espectros de L e PL indicam que os processos de emissão são decorrentes das mesmas espécies excitadas no SZF, sendo atribuídas neste caso às transições  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  do íon  $Mn^{+2}$  [40]. O quadro interno na figura 4.27 ilustra o estímulo de cor gerada pelo dispositivo expresso em um diagrama de cromaticidade CIE. O ponto X corresponde a coordenada CIE obtida para o dispositivo POMA/P(VDF-TrFE)/SZF-25/75/80 empregado nas medidas da figura 4.22. A cor dominante encontra-se em torno de  $\lambda = 528$  nm, com pureza de cor de 90,4%, demonstrando que o dispositivo é um bom candidato para confecção de pixels, para emissão no verde em telas RGB.



**Figura 4.27.** Medidas de L e PL e estímulo de cor gerada pelo dispositivo expressos em um diagrama de cromaticidade CIE.

## CAPÍTULO 5

### 5. Conclusões

A conclusão deste trabalho deve ser abordada sob dois aspectos diferenciais, um científico/tecnológico e outro puramente acadêmico relacionado a aquisição de conhecimentos específicos inseridos no contexto de um curso de pós graduação. O aspecto acadêmico é concebido como referente à capacitação intelectual inerente à realização de uma pesquisa inserida em um programa de pós graduação, variando desde a preparação de um plano de trabalho conveniente e viável sobre o tema proposto até a obtenção final dos dados no estabelecimento dos resultados finais. Quanto ao aspecto científico/tecnológico, este trabalho representa o primeiro passo de uma nova linha de pesquisa implantada no Depto. de Física de Rio Claro. Com ele estamos tendo oportunidade de abrir novas fronteiras nesta área de pesquisa que, devido às inúmeras questões levantadas neste trabalho, certamente perdurará por mais alguns anos.

Uma das importantes contribuições deste trabalho foi a construção de vários sistemas para medidas elétricas e ópticas e também para a preparação de amostra e tratamento de materiais. Um dos sistemas construídos que merece destaque foi o moinho de bolas. Este se mostrou extremamente eficiente no tratamento do SZF, diminuindo o tamanho das partículas, homogeneizando e melhorando sua forma. Aliado ao processo de decantação, possibilitou, ainda, a separação das partículas por tamanho. Embora na literatura haja indicações de que partículas menores e arredondadas sejam mais eficientes na emissão luminosa, um estudo sistemático para verificar se isto se aplica ao nosso caso não foi possível neste trabalho.

Uma das dificuldades enfrentadas foi a obtenção de filmes de PANI previamente dopada (dopada *in situ*). Durante esta fase do trabalho muitas tentativas foram realizadas utilizando-se DMF como solvente, que acabou mostrando ser inapropriado para a obtenção de bons filmes com esse polímero. A opção pelo NMP mostrou-se mais viável e, aliada ao procedimento de filtragem e aos cuidados no manejo tanto do polímero como do ácido (TSA), resultou em filmes e blendas de excelentes qualidades morfológicas. No entanto, para a construção de dispositivos, observamos que a baixa aderência dos compósitos contendo PANI inviabiliza sua aplicação sobre substratos de ITO ou FTO.

A condutividade obtida para os filmes de PANI variou entre  $10^{-7}$  S/m e 1 S/m, evidenciando que este polímero pode comportar-se como um isolante, um semicondutor ou mesmo um condutor elétrico. A ampla faixa de condutividade elétrica possível para este material foi o principal motivo de sua escolha dentro da aplicação pretendida neste trabalho.

Os compósitos PANI/P(VDF-TrFE)/SZF-05/95/80 e POMA/P(VDF-TrFE)/SZF-25/75/80 com condutividade elétrica da ordem de  $10^{-3}$  S/m foram os que melhor se adequaram para a construção dos dispositivos.

Medidas elétricas realizadas com filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE) 80/20 e 70/30 evidenciaram um elevado tempo de relaxação dielétrica para ambos o que pode resultar em tempos longos de on set e off set dos dispositivos, no caso de virem futuramente a operarem como displays. Sendo assim, os copolímeros podem não ser a melhor alternativa para nossas blendas. Para que no futuro o dispositivo proposto possa vir a funcionar como um display, estudos sistemáticos com outros polímeros isolantes seriam interessantes. O PVC, por exemplo, talvez pudesse tornar-se uma alternativa mais atrativa e barata para esses dispositivos.

Embora os dispositivos confeccionados a partir da PANI sejam capazes de emitir luz, a instabilidade deste polímero à passagem de corrente elétrica aliada a sua baixa adesão aos substratos nos levou a estudar a possibilidade da utilização de um outro polímero também derivado da polianilina. Fizemos a opção pela POMA que, embora apresente uma faixa menor na variação de sua condutividade elétrica, mostrou-se mais apropriada para a aplicação em nossos dispositivos emissores de luz. Os dispositivos confeccionados com a POMA apresentam comportamento relativamente estável para baixas solicitações de corrente, pico de emissão em 528 nm, pureza de 90.4% na cor, coordenadas CIE  $x = 0,246$  e  $y = 0,708$ , demonstrando que o dispositivo é um bom candidato para confecção de pixels, para emissão no verde, em telas RGB.

## CAPÍTULO 6

### 6. Propostas para Estudos Futuros

- 1) Substituir a polianilina por outros polímeros metálicos mais estáveis, como, por exemplo, a POMA, um polímero derivado da PANI;
- 2) Estudar a possibilidade de se utilizar outros polímeros isolantes em substituição ao copolímero P(VDF-TrFE), que apresentem melhor aderência aos substratos, tempos mais curtos de relaxação dielétrica, valores apropriados de condutividade elétrica e que sejam capazes de formar blendas com boas propriedades mecânicas com o polímero metálico utilizado;
- 3) Estudar processos de tratamento superficial em substratos de ITO ou FTO que melhorem a aderência filme/substrato;
- 5) Estudar como aderir adequadamente uma camada metálica evaporada num substrato de vidro comum;
- 6) Fazer com que o dispositivo emita luz pelo ITO e não pelo eletrodo de Al;
- 7) Utilizar um outro procedimento para a separação, por tamanho, das partículas de silicato, evitando que as mesmas sejam expostas a agentes químicos que possam modificar suas propriedades.

## Referências Bibliográficas:

- [1] J. H. BURROUGHES et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, London, v. 347, p.539-541, 1990.
- [2] TANG, C. W.; VAN SLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, New York, v.51, p.913-915, 1987.
- [3] SUN, X. W.; KWOK, H. S. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. **Appl. Phys. A**, v.86, p.408-411, 1999.
- [4] MINAMI, T. et al. Flat panel light-emitting diode using thin-film EL-devices with a ceramic insulating layer. **Jpn. J. Appl. Phys.** Tokyo, v.29, p.315-318, 1990.
- [5] XIAO, T. et al. Green  $Zn_2SiO_4:Mn$  thin-film electroluminescence on silicon substrates. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v.74, p.132-135, 1996.
- [6] BAKER, C.C.; HEIKENFELD, J.A.; STECKL, J. Rare-earth-doped GaN: Growth, properties, and fabrication of electroluminescent devices. **Ieee J. Select. Topics Quantum Electron**, New York, v.8, p.749-766, 2002.
- [7] KAZAN, B. – **Luminescent materials for displays:** comments on evolution and present status. *Displays*, Ohio, p.85-94, April 1985.
- [8] VIJ, D.R. **Luminescence of Solids**. New York: Plenum Press, 1998.
- [9] CHO, Tae Hwan; CHANG, Ho Jung. Preparation and characterizations of  $Zn_2SiO_4:Mn$  green phosphors. **Ceramics International**, Faenza, v. 29, p. 611-618, 2003.
- [10] CHANG Hee Lee et al. Phosphor layer formed from the  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphor particles with spherical shape and fine size. **Materials Science and Engineering B**, Lausanne n. 117, p. 210-215, 2005.
- [11] PHOSPHOR Technology. Disponível em: <http://www.phosphor-technology.com/> Acesso em: 11 dez. 2006.
- [12] KANDARAKIS, I. et al. Evaluating  $Zn_2SiO_4 : Mn$  phosphor for use in medical imaging radiation detectors. **Appl. Phys. A**, Berlin, v.67, p.521-525, 1998.
- [13] Robertson, J. M. [Cathodoluminescent garnet layers](#). **Thin Solid Films**, v.114, p.221-240, 1984.
- [14] OUYANG, X.; KITA, A.H.; XIAO, T. **J. Appl. Phys**, v. 79, 3229-3234 (1996).
- [15] BENDER, J.P. et al. High luminance of new green emitting phosphor,  $Mg_2SnO_4:Mn$ . **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 99, p.311-324, 2002.
- [16] Mano, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

- [17] HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Synth. Met.**, Lausanne, v.125, p.23-42, 2002.
- [18] MACDARMID, A. G. Nobel lecture: synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Reviews Of Modern Physics**, Minneapolis, v. 73, p. 701-711, sept. 2001.
- [19] MATTOSO, L. H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.4, p.388-399, 1996.
- [20] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v.18, p.309-315, 1985.
- [21] KROSCWITZ, J.L. (Ed.). **Electrical and Electronic Properties of Polymers: A State-of-the-Art Compendium – Encyclopedia Reprint Series**. New York: John Wiley, 1988.
- [22] CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, New York, v.39, n.17, p.1098-1101, 1977.
- [23] MATSUOCA, T et al. **Spherical Phosphors**. 23.ed. Osaka: Plasma Display Technical, 1999. p.20-26.
- [24] KITAI, A.H. Oxide phosphor and dielectric thin films for electroluminescent devices. **Thin Solid Films**, Lausanne, v.445, p. 367-376, 2003.
- [25] KRASNOV, A.N. Electroluminescent displays: history and lessons learned. **Displays**, v.24, n.2, p. 73-79, 2003.
- [26] ASHDOWN, I. **Photometry and Radiometry, originally**: a tour guide for computer graphics enthusiasts. Disponível em: <http://www.helios32>. Acesso em: 10 jun. 2003.
- [27] PALMER, J.M. Radiometry and photometry FAQ. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=pt-BR&lr=&q=cache:XL-. Acesso em: 4roZ3HsMJ:i31www.ira.uka.de/~semin04/Shading/radiometry%2520and%2520photometry%2520FAQ.pdf+PALMER,+J.M.+Radiometry+and+photometry+FAQ>. Acesso em: 10 mar. 2006
- [28] KLEIN, M.V. Additional topics related to practical problems in geometrical optics. **Optics**. 2.ed. New York: John Wiley, 1986.
- [29] VALASEK, J. **Introduction to Theoretical and Experimental Optics**. New York: John Wiley, 1950.
- [30] SEARS, F. W. **Optics**. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley, 1949.
- [31] OKUNO, E.; CALDAS, I.L.; CHOW, C. **Física para Ciências Biológicas e Biomédicas**. São Paulo: Harbra, 1986.
- [32] GARCIA, E. A. C. **Biofísica**. São Paulo: Sarvier, 2002.

- [33] GRUM, F.; BARTLESON, C.J. **Optical Radiation Measurement**. New York; Academic Press, 1980. v.2.
- [34] SZE, S.M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2. ed. New York: John Wiley, 1981.
- [35] RYMASZEWSKI, R. Relationship between the correction factor of the four-point probe value and the selection of potential and current electrodes. **Journal of Scientific Instruments: Journal of Physics E**, London, Série 2, v.2, p.170-174, 1969.
- [36] ARAÚJO, O.A. et al. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sombra de quatro pontas. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 26, n.5, p.754-756, 2003.
- [37] BING-FENG, Ju; YANG, Ju; MASUMI, Saka. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Bristol, v.15, p. 2277-2281, 2005.
- [38] MATTOSO, L.H.C. **Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e seus Derivados**. 1993. 195f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.
- [39] SARAVANAN, S. et al. [Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid](#). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v.67, p.1496-1501, 2006.
- [40] BLASSE, G. B. C. Grabmaier, **Luminescent Materials**, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [41] MACDIRARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. **Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics**. New York: Plenum Press, 1991. p. 303-315.