



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ARTUR FERNANDES ALMEIDA

**Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo  
AMPYZCAD para dispositivos emissores de luz**

GOIÂNIA - GO  
MARÇO/2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

Artur Fernandes Almeida

#### 3. Título do trabalho

Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo ampyzcad para dispositivos emissores de luz

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
  - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Artur Fernandes Almeida, Usuário Externo**, em 24/03/2023, às 15:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lauro June Queiroz Maia, Diretor**, em 27/03/2023, às 19:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3620725** e o código CRC **27CAD334**.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

### E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação     Tese     Outro\*: \_\_\_\_\_

\*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

#### 2. Nome completo do autor

Artur Fernandes Almeida

#### 3. Título do trabalho

Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo ampyzcad para dispositivos emissores de luz

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.**



Documento assinado eletronicamente por **Lauro June Queiroz Maia, Professor do Magistério Superior**, em 08/09/2025, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Artur Fernandes Almeida, Técnico**, em 09/09/2025, às 20:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5633379** e o código CRC **577B5C36**.

---

**Referência:** Processo nº 23070.010549/2023-89

SEI nº 5633379

ARTUR FERNANDES ALMEIDA

**Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo  
AMPYZCAD para dispositivos emissores de luz**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de física, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Física de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

GOIÂNIA - GO

MARÇO/2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Almeida, Artur Fernandes

Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo AMPYZCAD para dispositivos emissores de luz [manuscrito] / Artur Fernandes Almeida. - 2023.

CIII, 103 f.

Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2023.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. AMPYZCAD. 2. LED. 3. PMMA. 4. Propriedades ópticas. 5. Fotoluminescência. I. Maia, Lauro June Queiroz, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

**ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Ata nº 210 da sessão de Defesa de Dissertação de Artur Fernandes Almeida, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Aos 10 dias do mês de março de 2023, a partir das 14h00min, por meio de videoconferência, realizou-se a sessão de Defesa de Dissertação intitulada “Elaboração de filmes poliméricos contendo o luminóforo ampyzcad para dispositivos emissores de luz”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Lauro June Queiroz Maia (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Anderson Rodrigues Lima Caires (INFI/UFMS), membro titular externo; e Professor Doutor Hugo José Nogueira Pedroza Dias Mello (IF/UFG), membro titular interno. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Lauro June Queiroz Maia, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, aos 10 dias do mês de março de 2023.

**TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA**

Documento assinado eletronicamente por **Hugo Jose Nogueira Pedroza Dias Mello, Professor do Magistério Superior**, em 10/03/2023, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Rodrigues Lima Caires, Usuário Externo**, em 10/03/2023, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lauro June Queiroz Maia, Professor do Magistério Superior**, em 10/03/2023, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3561331** e o código CRC **90990C71**.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa dissertação a toda minha família e amigos, em especial ao meu filho Otávio Fernandes Araújo, por servir como motivação e incentivo para atingir meus objetivos.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me abençoado e ser o meu maior apoio espiritual e emocional, e ter me guiado no caminho da verdade, trabalho, alegria, paz, solidariedade e amor.

A minha mãe Maria Amélia e meu pai Eder Aparecido, por terem me apoiado e me auxiliado durante toda a minha vida, e sempre me motivando e incentivando a buscar melhorar sempre.

A minha esposa Daiane Araújo, que foi meu apoio e minha companheira durante essa jornada, além de me alegrar e me apoiar em todos os momentos.

A toda a minha família, em especial a minha irmã Ariadne, meus sobrinhos Júlio, Tainá (Tatá), por me proporcionarem momentos que fazem a vida fazer sentido. Além também daqueles familiares que já se foram, mas que também me proporcionaram os melhores momentos da minha vida.

Ao meu orientador, professor Lauro June Queiroz Maia, por ter aceitado me orientar, acreditado no meu potencial, me auxiliado a conseguir fazer um bom trabalho, sempre mostrado o caminho para o conhecimento, através de muita dedicação, trabalho e tempo destinado a me ensinar.

Aos colegas do Instituto de Física da UFG, pelas conversas, momentos felizes e pelos grandes ensinamentos. Em especial aos colegas que estiveram mais próximos e me auxiliaram bastante durante o mestrado, são eles: Itália Vallerini, Alisson Torquato, Marcelo Feitosa, Rafaela Goulart, Beatriz Cotting.

Aos professores e técnicos do Instituto de Física, pelos momentos de aulas, palestras, workshops, respondendo aos vários questionamentos, tudo isso foi muito enriquecedor para meu progresso acadêmico e para minha vida profissional. Em especial também ao técnico de laboratório Juracy Leandro.

Ao professor Felipe Terra Martins e sua equipe de pesquisa do Instituto de Química da UFG, por ter feito a síntese do AMPYZCAD para que pudesse ser utilizado na minha pesquisa e por disponibilizar, sempre que foi solicitado, uma grande quantidade de reagentes e materiais para realizar essa síntese, com uma equipe comprometida e interessada em ajudar.

A equipe da Rede de Laboratórios Integrados em Fotônica (LIFóton), do Instituto de Física da UFG, que está vinculado ao Sistema Nacional de Laboratórios de Fotônica (Sisfóton).

Por todo o suporte, auxílio na utilização dos equipamentos, assim como o financiamento da aquisição e manutenção de todo equipamento.

Ao LabMic/UFG (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução), pelas análises que foram realizadas no espectrômetro Raman e nas imagens realizadas através do MEV. Agradeço as técnicas que realizaram as medidas: Nathany Ribeiro, Gisane Gasparotto, e Tatiane Oliveira dos Santos.

A equipe do Crti (Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação), que realizaram as medidas utilizando o difratômetro de raios X. Em especial aos técnicos responsáveis pelas medidas: Flávia Gomes e Vinícius Guimarães.

A equipe da Escola de Agronomia da UFG, na qual tenho muito orgulho de fazer parte, e que possibilita meu crescimento pessoal e profissional. Em especial ao professor Rogério Araújo Almeida, por ter me incentivado e me ajudado durante esse tempo em que estive no mestrado.

As agências de fomento à pesquisa e inovação, pelo auxílio financeiro na compra de equipamentos, na estruturação dos laboratórios, na manutenção e no pagamento dos bolsistas que operam e trabalham com os equipamentos. São elas: CNPQ, Capes, Funape, Fapeg, Finep.

*“Daqui a alguns anos você estará mais arrependido pelas coisas que não fez do que pelas que fez. Então solte suas amarras. Afaste-se do porto seguro. Agarre o vento em suas velas. Explore. Sonhe. Descubra!”*

(H. Jackson Brown Jr)

## RESUMO

O objetivo principal desta dissertação é investigar as propriedades ópticas e espectroscópicas do AMPYZCAD (acetato de cádmio dihidratado e aminopirazina), uma substância que emite luz na região do azul quando excitada por luz ultravioleta. Para isso, o AMPYZCAD foi dissolvido e misturado com PMMA (polimetil metacrilato), que é um outro polímero transparente, com boas propriedades para aplicação em óptica, e que possui transmitância superior a 92% na região do visível. O processo de preparo da solução consistiu em dissolver, separadamente, o AMPYZCAD em etanol, e o PMMA em acetonitrila. Em seguida, misturou-se as duas soluções, sob agitação magnética e aquecimento em  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ . Na sequência, depositou-se filmes sobre lâminas planas de vidro sodalima, utilizando a técnica de *dip-coating*; e sobre LEDs (Diodos emissores de luz) comerciais, pela mesma técnica, sendo as deposições realizadas a uma temperatura  $100^{\circ}\text{C}$ . A técnica de *casting* também foi utilizada para a deposição de filmes em beakers de vidro, que depois foram retirados dos beakers, se tornando películas espessas (*bulks*) independentes, sem nenhum substrato como suporte – que neste trabalho são chamados de filmes espessos. As caracterizações ópticas de filmes finos mostraram que a transmitância com diferentes concentrações de AMPYZCAD (1%; 5%; 10%; 20%; 30% em massa) não foi inferior a 91% na região do visível. A maior variação de transmitância foi verificada nos filmes que apresentaram maior número de camadas, já que foram depositados filmes com 1; 5; 10; e 20 camadas, com 10% de AMPYZCAD, e os valores de transmitância das 20 camadas foram de 85%. As imagens de microscopia mostraram dissolução do AMPYZCAD na matriz de PMMA, tendo também uniformidade nos filmes. As medições de fotoluminescência dos filmes espessos foram realizadas sob excitação em aproximadamente 324 nm, e o pico de emissão foi observado em aproximadamente 397 nm. Os espectros Raman coletados são similares aos dados do AMPYZCAD e PMMA encontrados na literatura, mostrando que os dois compostos coexistem nas amostras. A difratometria de Raios X mostrou a presença de AMPYZCAD cristalino em amostras com concentrações acima de 10%, nas amostras menos concentradas o AMPYZCAD cristalino não foi detectado. Os LEDs sem revestimento utilizados emitem na região do ultravioleta, e após o revestimento foi possível verificar um aumento na emissão mais próxima ao violeta e azul, já que o AMPYZCAD é excitado na região do ultravioleta. Também é possível perceber um espectro de emissão maior em algumas amostras de LED's, com película de AMPYZCAD, representado assim um aumento da eficiência desses dispositivos.

Palavras chave: AMPYZCAD, PMMA, LED, fotoluminescência, eletroluminescência, propriedades ópticas.

## ABSTRACT

The main objective of this dissertation is to investigate the optical and spectroscopic properties of AMPYZCAD (cadmium acetate dihydrate and aminopyrazine), a substance that emits light in the blue region when excited by ultraviolet light. For this, AMPYZCAD was dissolved and mixed with PMMA (polymethyl methacrylate), which is another transparent polymer, with good properties for application in optics, and which has a transmittance greater than 92% in the visible region. The solution preparation process consisted of separately dissolving AMPYZCAD in ethanol and PMMA in acetonitrile. Then, the two solutions were mixed under magnetic stirring and heating at  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ . Next, thin films were deposited on flat soda-lime glass slides, using the dip-coating technique; and on commercial LEDs (Light Emitting Diodes), using the same technique, with depositions carried out at a temperature of  $100^{\circ}\text{C}$ . The casting technique was also used for the deposition of films in glass beakers, which were then removed from the beakers, becoming independent thick films (bulks), without any substrate as a support – which in this work are called thick films. Optical characterizations of thin films showed that the transmittance with different concentrations of AMPYZCAD (1%; 5%; 10%; 20%; 30% by mass) was not less than 91% in the visible region. The greatest variation in transmittance was verified in the films that presented the highest number of layers, since films with 1; 5; 10; and 20 layers, with concentration of 10% AMPYZCAD, and the transmittance values of the 20 layers were 85%. The microscopy images showed dissolution of AMPYZCAD in the PMMA matrix, also having uniformity in the films. Photoluminescence measurements of the thick films were carried out under excitation at approximately 324 nm, and the emission peak was observed at approximately 397 nm. The collected Raman spectra are similar to the AMPYZCAD and PMMA data found in the literature, showing that the two compounds coexist in the samples. X-ray diffraction technique showed the presence of AMPYZCAD crystalline in samples with concentrations above 10%, in less concentrated samples AMPYZCAD crystalline was not detected. The bare LEDs used emit in the ultraviolet regions, and after coating it was possible to verify an increase in emission closer to violet and blue, since AMPYZCAD is excited in the ultraviolet region. It is also possible to perceive a larger emission spectrum in some samples of LEDs, with AMPYZCAD film, thus representing an increase in the efficiency of these devices.

Keywords: AMPYZCAD, PMMA, LED, photoluminescence, electroluminescence, optical properties.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPYZCAD – Aminopirazine + Acetato de Cádmi

c – Velocidade da luz no vácuo

CI – Conversão interna

Crti – Centro regional para o desenvolvimento tecnológico e inovação

CSI – Cruzamento intersistemas

FF – Front-Face

h – Constante de Planck

HOMO – *highest occupied molecular orbital*

IF – Instituto de física

Ipelab – Laboratório de idéias, prototipagem e empreendedorismo

Labmic – Laboratório multiusuário de microscopia de alta resolução

LED – *Light emitting diode*

LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NIR – *Near-infrared*

OLED – *Organic Light emitting diode*

PL - *Photoluminescence*

PLE – *Photoluminescence excitation*

PMMA – Polimetilmetacrilato

PS – Poliestireno

S – Estado singleto

T – Estado tripleto

TCSPC - *Time-correlated single-photon counting*

TD-DFT - *Time-dependent density-functional theory*

TOM – Teoria do orbital molecular

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\sigma$  – ligação sigma

$\pi$  – ligação pi

$\eta$  - Rendimento quântico de luminescência

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do poli(metil metacrilato) – PMMA. ....	24
Figura 2: Diagrama de Jablonski. ....	27
Figura 3: Representação do HOMO e LUMO.....	28
Figura 4: Representação das ligações $\sigma$ (sigma) e $\pi$ (pi). ....	29
Figura 5: Representação da transição elétron $\pi^* \rightarrow \pi$ . ....	29
Figura 6: Estrutura química dos reagentes. a) Acetato de cádmio dihidratado. b) Aminopyrazine .....	31
Figura 7: Estrutura química do AMPYZCAD.....	32
Figura 8: Princípio de funcionamento de um LED.....	34
Figura 9: Esquema do preparo da solução contendo PMMA e AMPYZCAD.....	37
Figura 10: Técnica de deposição de filmes por <i>spin-coating</i> . ....	39
Figura 11: Filme depositado por <i>spin-coating</i> . a) Filme com AMPYZCAD E PS. b) Filme com AMPYZCAD E PMMA. ....	39
Figura 12: Técnica de deposição de filmes por dip-coating.....	40
Figura 13: LED e lâmina colocados no equipamento para serem recobertos utilizando a técnica de <i>dip-coating</i> . ....	41
Figura 14: FILME5 depositado por <i>dip-coating</i> . ....	42
Figura 15: Filme com 10 camadas depositadas. ....	43
Figura 16: Esquema de deposição pela técnica de <i>casting</i> . ....	43
Figura 17: Filme de PMMA que foi secado à temperatura ambiente.....	44
Figura 18: Filme de PMMA secado à 100°C.....	44
Figura 19: LED's comerciais do tipo estrela que foram usados para a deposição. a) LED convencional, tipo DIP. b) LED tipo estrela. ....	46
Figura 20: a) Esquema de funcionamento do microscópio óptico. b) Foto do microscópio utilizado. ....	47
Figura 21: a) Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV). b) Foto do MEV utilizado. ....	49
Figura 22: a) Esquema de funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis-NIR, no modo de transmissão. b) Foto do espectrofotômetro utilizado.....	51
Figura 23: a) Esquema de funcionamento do perfilômetro de contato. b) Foto do perfilômetro utilizado .....	52

Figura 24: a) Esquema de funcionamento do espectrofluorímetro. b) Foto do espectrofluorímetro utilizado.....	53
Figura 25: a) Esquema de funcionamento do espectrômetro Raman. b) Foto do espectrômetro Raman utilizado.....	54
Figura 26: a) Esquema de funcionamento do difratômetro de raios X (DRX). b) Foto do DRX utilizado .....	56
Figura 27: Esquema do processo para coleta do sinal para determinação do tempo de vida do estado excitado. ....	57
Figura 28: Imagem de microscopia óptica do filme espesso contendo PMMA e AMPYZCAD. a) Amostra com 5% de AMPYZCAD b) Amostra com 20% de AMPYZCAD. ....	58
Figura 29: Imagem transversal dos filmes espessos. a) Amostra apenas com PMMA. b) Amostra com 1% de AMPYZCAD. c) Amostra com 5 % de AMPYZCAD. d) Amostra com 10% de AMPYZCAD. e) Amostra com 20% de AMPYZCAD. f) Amostra com 30% de AMPYZCAD. ....	59
Figura 30: Imagem da superfície do filme espesso. a) Filme 10% de AMPYZCAD. b) Filme 30% de AMPYZCAD.....	60
Figura 31: Espectros de transmissão dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYZCAD.....	61
Figura 32: Espectros de absorvância dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYZCAD.....	62
Figura 33: Filmes espessos expostos a uma luz ultravioleta de comprimento de onda de 365 nm .....	63
Figura 34: Espectros de emissão dos filmes espessos com diferentes concentrações. a) Excitação em 365nm. b) Excitação em 324nm. ....	64
Figura 35: Espectros de excitação dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYZCAD, monitorando a emissão em 397 nm.....	65
Figura 36: Espectros Raman do PMMA puro e das amostras contendo PMMA e diferentes concentrações de AMPYZCAD. ....	66
Figura 37: Resultado da difração de raios X nas amostras dos filmes espessos. ....	68
Figura 38: Decaimento temporal da emissão em 400 nm, sob excitação em 340 nm, das amostras de filmes espessos contendo diferentes concentrações de AMPYZCAD. a) Representação dos dados normalizados. b) Representação do tempo de vida em escala logarítmica.....	69
Figura 39: Imagem dos filmes finos. a) Filme com 10% de AMPYZCAD, 20 camadas. b) Filme fino com 10% de AMPYZCAD, 1 camada. ....	73

Figura 40: Espectros de transmissão dos filmes finos com apenas uma camada depositada, em diferentes concentrações de AMPYZCAD. ....	75
Figura 41: Espectros de transmissão dos filmes finos contendo 10% de AMPYZCAD com várias camadas. ....	76
Figura 42: Espectro de emissão fotoluminescente sob excitação em 365nm. Filmes posicionados na parte da frente do suporte. a) Variando a concentração. b) Variando o número de camadas dos filmes. ....	
Figura 43: Espectro de excitação fotoluminescente monitorando a emissão em 422nm. Filmes posicionados na parte da frente do suporte. a) Variando a concentração. b) Variando o número de camadas dos filmes. ....	78
Figura 44: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD. a) Em diferentes concentrações. b) Área do gráfico. ....	81
Figura 45: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD. a) Variando as camadas. b) Área do gráfico. ....	82
Figura 46: Suporte para os LED's. a) Desenho do suporte para as medidas de emissão dos LED's. b) Suporte confeccionado em PLA para fixar os LED's e realizar as suas medidas de emissão. ....	83
Figura 47: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD (suporte preto). a) Em diferentes concentrações. b) Área do gráfico. ....	84
Figura 48: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD (suporte preto). a) Variando as camadas. b) Área do gráfico. ....	85
Figura 49: Comparação dos espectros de emissão dos LED's do tipo estrela antes e depois de serem recobertos com o material contendo AMPYZCAD. a) LED estrela com 20% de AMPYZCAD. b) LED estrela com 30% de AMPYZCAD. ....	87
Figura 50: Comparação dos espectros de emissão dos LED's do tipo estrela com diferentes concentrações de AMPYZCAD. a) Variando as concentrações. b) Área do gráfico. ....	88
Figura 51: a) Emissão LED com AMPYZCAD puro. b) Área do gráfico. ....	88
Figura 52: Intensidade de emissão dos LED's em função dos valores de tensão aplicados. ...	99
Figura 53: Espectros de emissão dos revestimentos de papel alumínio e fita isolante. ....	100
Figura 54: a) Medidas dos espectros de emissão em suportes revestidos com diferentes materiais. b) Imagem das três placas de polímero PLA com diferentes revestimentos. ....	101
Figura 55 : Ajustes (fittings) por curvas biexponenciais (linhas contínuas em vermelho) dos dados experimentais das intensidades de emissão em função do tempo (símbolos quadrados preenchidos em preto) para determinação dos tempos de vida do estado excitado. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes tipos de luminescência. ....	24
Tabela 2: Testes de solubilidade do PS, PMMA e AMPYZCAD.....	36
Tabela 3: Códigos e quantidades de compostos nos filmes e nos LED´s.....	41
Tabela 4: Códigos e quantidades de compostos nos filmes e nos LED´s com múltiplas camadas. .....	42
Tabela 5: Códigos e quantidades de compostos nos filmes espessos.....	45
Tabela 6: Medidas das espessuras dos filmes espessos.....	59
Tabela 7: Comparação entre os resultados medidos em nosso trabalho com os encontrados na literatura.....	67
Tabela 8: Tempo de vida médio da emissão em 400 nm e os determinados pelos ajustes biexponenciais das diferentes amostras de filmes espessos. ....	70
Tabela 9: Valores de espessura e rugosidade dos filmes finos.....	74
Tabela 10: Razões nas amostras com diferentes concentrações.....	81
Tabela 11: Razões nas amostras com diferentes camadas.....	82
Tabela 12: Razões nas amostras com diferentes concentrações (suporte preto).....	84
Tabela 13: Razões nas amostras com diferentes camadas (suporte preto).....	85

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>22</b>
3.1 POLÍMEROS .....	22
3.2 PMMA .....	23
3.3 FLUORESCÊNCIA MOLECULAR .....	24
3.4 AMPYZCAD .....	30
3.5 FILMES FINOS .....	32
3.5 LED'S .....	33
<b>4. MATERIAIS , MÉTODOS E OTIMIZAÇÕES</b> .....	<b>35</b>
4.1 TIPOS DE POLÍMEROS .....	35
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	37
4.3 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES .....	38
4.3.1 LIMPEZA DE SUBSTRATOS .....	38
4.3.2 TÉCNICA DE SPIN-COATING .....	38
4.3.3 TÉCNICA DE DIP-COATING .....	40
4.3.4 TÉCNICA DE CASTING .....	43
4.3.5 TIPOS DE LED'S .....	45
<b>5. DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS E PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>47</b>
5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	47
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	48
5.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO .....	49
5.4 PERFILÔMETRO .....	51
5.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL e PLE) .....	52
5.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	53
5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	54
5.8 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO .....	56
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>58</b>
6.1 FILMES ESPESSOS .....	58
6.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	58
6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	58
6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO .....	60
6.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	
6.1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	65

6.1.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	67
6.1.7 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO .....	69
6.1.8 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	71
6.2 FILMES FINOS .....	73
6.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	73
6.2.2 PERFILÔMETRO .....	73
6.2.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO .....	75
6.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	76
6.2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	79
6.3 RECOBRIMENTO DE LED'S ULTRAVIOLETA DO TIPO DIP .....	80
6.3.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ELETROLUMINESCENTE .....	80
6.3.2 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	86
6.4 RECOBRIMENTO DE LED'S ULTRAVIOLETA DO TIPO ESTRELA .....	87
6.4.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ELETROLUMINESCENTE .....	87
6.4.2 CONCLUSÕES PARCIAIS .....	89
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	<b>90</b>
7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	91
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>
<b>APÊNDICE A1 – INFLUÊNCIA DA TENSÃO</b> .....	<b>99</b>
<b>APÊNDICE A2 – REVESTIMENTO DO SUPORTE</b> .....	<b>100</b>
<b>APÊNDICE A3 – FITTING DOS TEMPOS DE VIDA ESTADO EXCITADO</b> .....	<b>102</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A ciência e engenharia dos materiais é um ramo que busca criar, estudar e aperfeiçoar os materiais, a fim de analisar suas propriedades elétricas, mecânicas, ópticas e magnéticas. Essa área propicia um avanço na tecnologia, já que novos dispositivos dependem do estudo de novos materiais, ou do aperfeiçoamento dos que já existem para essa área. Nesse sentido, o estudo das propriedades ópticas dos materiais é de suma importância, pois, além de esses materiais estarem presentes no cotidiano dos indivíduos, a evolução dos dispositivos que já possuem relação com a óptica representa uma evolução das tecnologias [1].

A fotônica é um ramo importante dentro da micro e nanoeletrônica, devido ao grande número de possibilidades de dispositivos que convertem a energia elétrica em luz, ou que através da luz produzem sinais elétricos, dentre os quais pode-se citar lâmpadas de LED (*Light emitting diode*), OLED (*Organic light emitting diode*), sensores ópticos, células solares, entre outros dispositivos fotônicos ou optoeletrônicos [2].

Pesquisadores têm usado dispositivos como fontes de emissão de luz, como os LED's, como objeto de estudo, visando principalmente: reduzir custos de síntese e fabricação; aumentar a eficiência; proporcionar um melhor controle da intensidade em determinadas faixas do espectro eletromagnético; conseguir aumentar a faixa de temperatura de operação; diminuir as irregularidades; e aumentar a vida útil desses equipamentos [2].

Devido a sua eficiência, tendo o tempo de operação considerado longo, e o custo de manutenção reduzido, os LED's tendem a ser uma opção de fonte luminosa econômica e sustentável. É possível perceber isso na grande mudança que vem acontecendo nos últimos anos, na troca das lâmpadas incandescentes e fluorescentes por lâmpadas de LED [3].

No ano de 2019, foi desenvolvido na UFG um material com grande eficiência quântica, que possui um grande potencial para ser utilizado como matéria prima para se fabricar e recobrir LED's. Esse material é chamado de AMPYZCAD [4]. O AMPYZCAD, quando excitado no ultravioleta (300 – 380 nm), possui uma emissão próxima da região do violeta e azul (400 – 430 nm), além de ter uma eficiência quântica externa de 75,4%, e uma eficiência quântica interna de 77,7%, sendo bastante promissor para melhorar a eficiência dos LED's que operam

na região do ultravioleta, já que proporciona uma maior luminosidade com menor consumo de energia elétrica.[5].

O presente trabalho é dividido em sete partes, sendo a primeira, a introdução; a segunda, os objetivos; e a terceira, a fundamentação teórica, momento em que é apresentado os conceitos de polímero, PMMA, explicando como acontece a fluorescência molecular. Em seguida, explica-se o que é o AMPYZCAD, e também se discute sobre filmes finos, filmes espessos, e sobre como é o princípio de funcionamento do LED.

A parte quatro, ou capítulo 4, apresenta os materiais e métodos utilizados, como os métodos para limpeza e deposição dos filmes, e também explica como foi feito o preparo da solução. O capítulo 5 apresenta as caracterizações que foram feitas no trabalho, e explica o funcionamento dessas técnicas, como os parâmetros utilizados para as medidas. Por sua vez, o capítulo 6 apresenta os resultados e discussões referentes aos resultados encontrados. O capítulo 7 apresenta as conclusões finais e perspectivas futuras. Por fim, são apresentadas as referências utilizadas no trabalho, seguidas dos Apêndices A1, A2 e A3, com dados complementares.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é utilizar o AMPYZCAD acompanhado de uma matriz, que será um outro polímero, para se obter um compósito que tenha alta eficiência para emissão fotoluminescente na região do azul. O objetivo secundário é melhorar a eficiência e aumentar o espectro de emissão de LED's que emitem na região do ultravioleta, encontrados atualmente no mercado. Além disso, também é possível elencar os seguintes objetivos específicos:

- Encontrar um polímero que permita síntese juntamente com o AMPYZCAD;
- Otimizar a concentração de AMPYZCAD em relação ao polímero encontrado para a melhor emissão óptica na região do azul;
- Depositar filmes a partir desse compósito, de forma a ser um filme transparente, livre de trincas e poros, para maximizar a emissão luminescente;
- Compreender as propriedades estruturais e ópticas desses filmes através das caracterizações;
- Recobrir LED's comerciais que emitam na região do ultravioleta, utilizando o AMPYZCAD e o polímero, para que os LED's também emitam preferencialmente na região do azul;
- Obter, assim, um tipo de LED que emita nas regiões do ultravioleta e azul, com uma eficiência maior que aquela encontrada no mercado atualmente.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLÍMEROS

Um polímero é uma macromolécula formada a partir de unidades de repetição denominadas (meros), que são unidas através de ligações moleculares fortes, formando as forças intramoleculares, em geral do tipo covalente. A ligação covalente consiste no compartilhamento de elétrons entre os átomos, sendo a ligação C-C a mais comum entre os polímeros [6].

Existe ainda a interação entre as cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, unidas por ligações mais fracas, denominadas forças intermoleculares, podendo ser de dois tipos: força de Van der Waals; e pontes de hidrogênio. As forças de Van der Waals podem ainda ser subdivididas em três formas: a interação de dipolo-dipolo; interação dipolo-dipolo induzido; e forças de dispersão [6].

As ligações intramoleculares fortes vão descrever como estará a configuração; estrutura química; arranjo; e tipo de cadeia polimérica. Essas estruturas vão definir a rigidez e a estabilidade do polímero, já as ligações intermoleculares fracas vão definir várias propriedades do polímero, como por exemplo: cristalinidade; solubilidade; temperatura de fusão, etc [6].

Formando assim um compósito, que é um material multifásico feito artificialmente, através da mistura de dois materiais com estruturas diferentes, e que quando misturados formam um material com propriedades superiores ou melhores que seus constituintes [6]. Um compósito é formado por uma matriz (no nosso caso o PMMA), e a fase dispersa (o AMPYZCAD).

Existe atualmente um grande grupo de tipos de polímeros, que são divididos de acordo com a sua composição química; método de preparação; e comportamento mecânico. Um tipo de polímero que possui uma alta transparência e que tem grande potencial para aplicações em óptica, são os polímeros acrílicos, que são derivados do ácido acrílico ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ ); e metacrílico ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$ ). Seu principal representante é o polimetilmetacrilato (PMMA), com nome comercial de acrílico.

### 3.2 PMMA

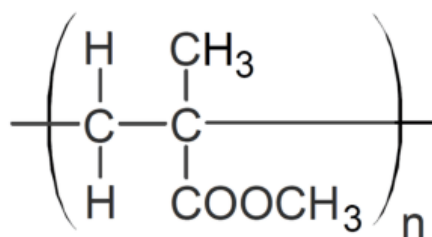
O polimetilmetacrilato (PMMA), também conhecido com o nome comercial de acrílico, ou vidro acrílico, é um polímero termoplástico; rígido; transparente; amorfo; e com boa resistência a impactos. O PMMA foi descoberto na década de 20 do século passado, pela empresa Rohm e Hass, e começou a ser utilizado comercialmente na década de 30 para as mais diferentes aplicações, como em equipamentos do setor automotivo e da saúde, por exemplo [7].

A densidade desse polímero se encontra em torno de  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , e possui uma configuração dos átomos de carbono conforme mostra a imagem da Figura 1. A temperatura de transição vítrea se encontra em aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ . A transição vítrea é a temperatura na qual um material amorfo ou semicristalino passa de um estado completamente rígido para um estado flexível, no qual ocorre a mobilidade das cadeias moleculares [6].

O PMMA também possui uma alta resistência à exposição solar, por isso também pode ser utilizado sobe exposição direta dos raios solares. Esse polímero consegue suportar temperaturas entre  $100^\circ\text{C}$  até os  $-70^\circ\text{C}$ , trazendo também uma boa resistência a temperaturas. O PMMA possui um índice de refração de aproximadamente 1,49 e, por ser transparente e compatível com o tecido humano, é amplamente utilizado em estudos e pesquisas que envolvem propriedades ópticas dos materiais [8].

Em relação às propriedades ópticas, o PMMA absorve a radiação eletromagnética na região do comprimento de onda menor que 300 nm. Na região do visível, a transmitância do PMMA é de cerca de 93%, um valor de transmitância próxima a dos vidros [9]. Outro valor que também define a propriedade óptica do material é o ABBE (nome em homenagem ao físico alemão Ernst Abbe), que define a qualidade óptica, em relação a dispersão, de uma lente ou de um material transparente. Esse valor é definido através da quantidade de dispersão que determinado material possui. [10] Quanto maior o valor de ABBE, menor é a dispersão, e, conseqüentemente, melhor é a qualidade óptica [11]. O valor de ABBE para o PMMA é de  $\text{ABBE}(\text{PMMA}) = 57,2$ , que é um valor melhor se comparado aos vidros crown (entre 30 e 40) [12].

Se comparado com outros polímeros, como o Poliestireno (PS) ou o policarbonato, o PMMA também possuiu melhor valor de ABBE, já que se tem os valores de  $\text{ABBE}(\text{PS}) = 30,8$ , e  $\text{ABBE}(\text{Policarbonato}) = 34,0$  [11].



Polymethyl methacrylate: PMMA

Figura 1: Fórmula estrutural do poli(metil metacrilato) – PMMA.

Fonte: Referência [13]

### 3.3 FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz de um material ou substância a partir de um estado excitado. Esse estado pode ser excitado de diferentes formas, por reações químicas (quimioluminescência); por excitação elétrica (eletroluminescência); excitação por fótons (fotoluminescência); entre outros, que estão listados na Tabela 1. A designação de cada tipo de luminescência depende do tipo de energia envolvida no processo de excitação desse material [2].

TIPOS	MODOS DE EXCITAÇÃO	EXEMPLOS E APLICAÇÕES
Bioluminescência	Reações Biológicas	Vagalumes, animais marinhos profundos
Catodoluminescência	Bombardeio de elétrons	Telas de televisores
Cristaloluminescência	Cristalização	Cristalização do $\text{As}_2\text{O}_3$
Eletroluminescência	Campo elétrico	LED's , Tela plana
Fractoluminescência	Stress com fratura	Gelo
Fotoluminescência	Absorção de fótons	Lâmpadas fluorescentes
Galvanoluminescência	Corrente elétrica	Eletrólise do NaBr
Ionoluminescência	Íons, partículas $\alpha$	Auroras polares

Piezoluminescência	Pressão	Sensores de pressão, KBr, KCl
Quimioluminescência	Reação química	Análises de Química Forense
Reoentgenoluminescência	Raios X	Tintas fosforescentes
Sonoluminescência	Ondas sonoras	Dispositivos de segurança
Termoluminescência	“termoestimuladas”	Sensores
Triboluminescência	Fricção ou quebra	Açúcar, Tartarato de sódio

Tabela 1: Diferentes tipos de luminescência.

Fonte: Referência [14]

Os processos de emissão de luz através da fotoluminescência podem ser divididos em duas categorias: a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência acontece da transição dos elétrons de um estado singlete, o tempo de vida do estado excitado fica em torno de  $10^{-9}$  s [2].

Por sua vez, a fosforescência ocorre na transição de um elétron no estado excitado tripleto para o estado fundamental singlete, havendo, assim, a mudança na orientação do spin desse elétron, que fica emparelhado com o elétron que permaneceu no estado fundamental. Os estados tripletos são constituídos de duas possibilidades de orientação de spin a partir de dois elétrons desemparelhados, ou seja, esses dois elétrons estão com mesma orientação de spin [15]. Portanto, o tempo de vida do estado excitado fica na ordem de  $10^{-3}$  segundos, podendo chegar a até alguns minutos [2].

Um elétron também pode se transferir de um estado excitado singlete para um estado excitado tripleto, através de um cruzamento intersistemas (CSI), ocorrendo a inversão do spin. Os elétrons nos estados tripletos excitados sofrem o processo de conversão interna, até chegarem ao estado tripleto de menor energia, T1. A partir de então, o estado singlete pode ser alcançado através do processo da fosforescência, ou através de transições não radiativas via relaxações vibracionais. Por ter essa diferença nas orientações de spin, a fosforescência é um processo bastante longo, se comparado a fluorescência, que não possui alteração no ordenamento de spin [15].

Os processos não radiativos, que são aqueles que não emitem ou absorvem radiação, podem ser de três tipos: relaxação vibracional; conversão interna (CI); e cruzamento intersistemas. A relaxação vibracional ocorre de um nível de maior energia para um de menor energia em um mesmo estado eletrônico, e a perda se dá por energia térmica. A conversão interna ocorre em estados eletrônicos diferentes com mesma multiplicidade de spin. Já o cruzamento intersistemas ocorre entre estados de diferentes multiplicidades de spin, ou seja, do estado singlete para o estado tripleto, e para que ocorra, os estados devem estar no mesmo nível energético [15].

Como a emissão de luz ocorre através dos elétrons excitados que decaem para estados menos energéticos, é importante salientar que existem outras transições não radiativas nesse decaimento. Portanto, o fóton emitido terá uma energia menor, se comparado ao fóton absorvido. Por consequência disso, a emissão terá uma energia menor e um comprimento de onda maior. Esse deslocamento é chamado de deslocamento Stokes, e vale ainda salientar que o estado  $T_1$  tem uma energia menor do que o estado  $S_1$ . A fosforescência ocorre em frequências menores se comparada a fluorescência, e o deslocamento Stokes nos fenômenos de fosforescência são menores [16].

Uma ferramenta muito importante para observar como funciona esses fenômenos envolvendo a fluorescência e a fosforescência, é o diagrama de Jablonski, que está apresentado na Figura 2. Ele tem esse nome por causa do seu criador, o físico Alexander Jablonski (1898-1980). As transições de absorção da luz é um fenômeno bastante rápido, da ordem de  $10^{-15}$  s, e é representada no diagrama pelas linhas azuis apontadas para cima. Já os fenômenos não radiativos são representados por linhas onduladas, e os fenômenos como a fluorescência e fosforescência são representadas por linhas retas verdes e vermelhas, respectivamente [16].

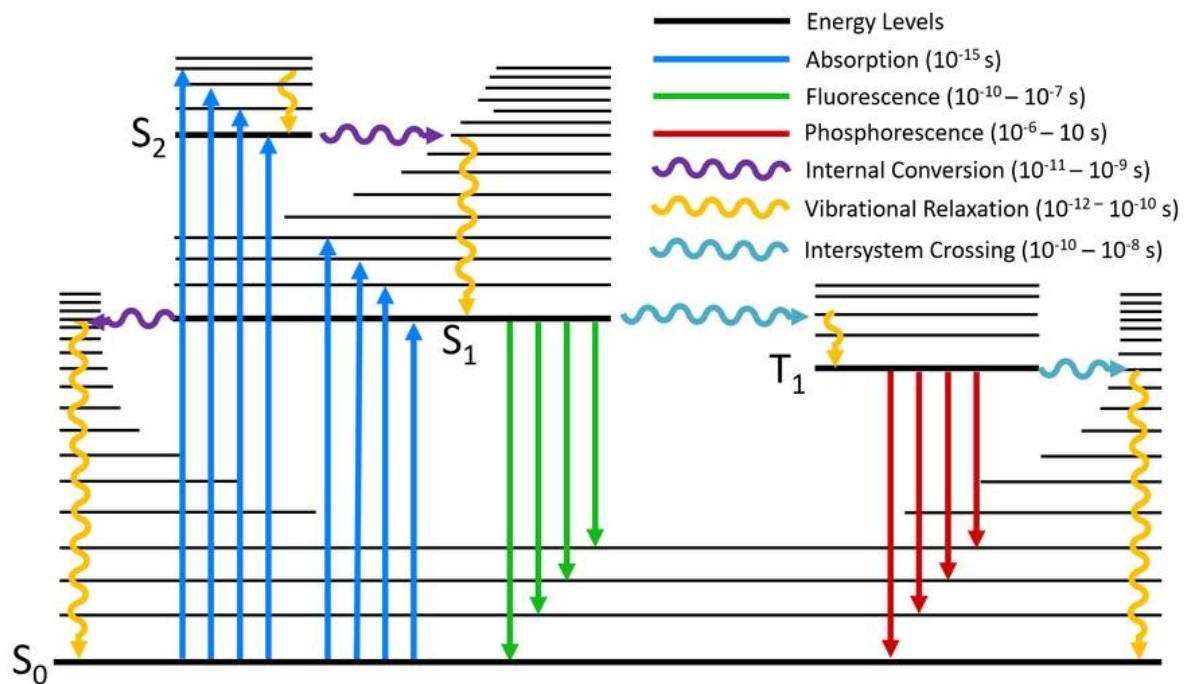


Figura 2: Diagrama de Jablonski.

Fonte: Referência [18]

São dois os fatores principais que ajudam a aumentar a fluorescência de uma molécula: uma estrutura apropriada, que seja mais rígida para que tenha menores perdas por energia vibracional (energia de fônon); e estar em um meio que favoreça a transição entre o estado fundamental e o estado excitado. Esses fatores também são condições para que se tenha um aumento da eficiência quântica do material, que é a razão entre os fótons absorvidos em relação aos fótons emitidos [19].

Os elétrons que estão no estado fundamental ocupam o estado de HOMO (*highest occupied molecular orbital*), que é o orbital molecular de maior energia ocupado por elétrons. Quando uma determinada quantidade de energia é fornecida aos elétrons, eles saltam para o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), que é o orbital de menor energia ainda não ocupado por elétrons, ou podem saltar para estados mais energéticos que o LUMO [20], como ilustrado na Figura 3. De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, o HOMO seria a banda de valência, e o LUMO seria a banda de condução.

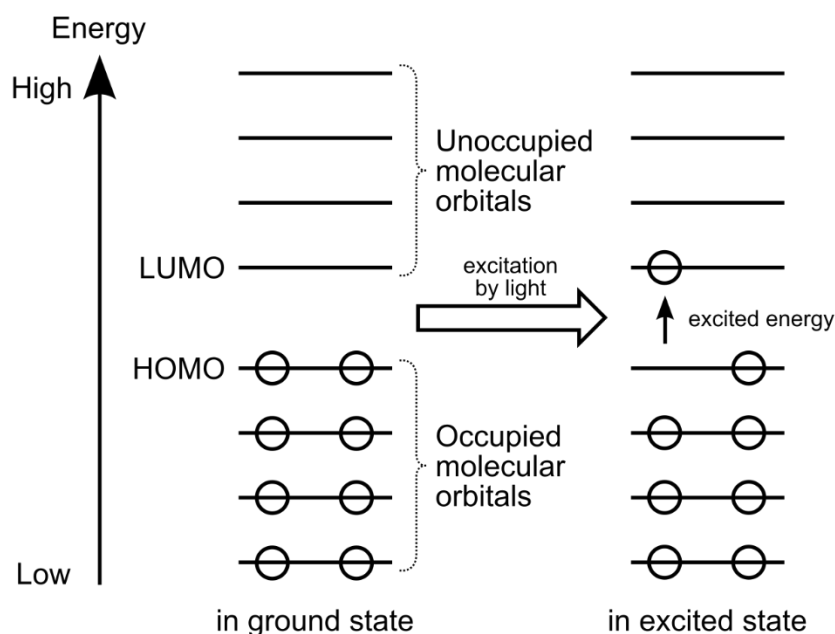


Figura 3: Representação do HOMO e LUMO.

Fonte: Referência [21]

A teoria do orbital molecular (TOM) constitui uma abordagem para se compreender a influência dos elétrons na molécula como um todo. Segundo essa teoria, os orbitais atômicos e níveis de valência deixam de existir quando a molécula se forma, criando assim níveis energéticos que correspondem a densidade de probabilidade. Esses novos níveis energéticos abrangem a molécula em sua totalidade, e essas nuvens eletrônicas formadas através da densidade de probabilidade das funções de onda dos elétrons, é chamado de orbital molecular [22].

Os tipos de ligações nessa teoria são as ligações  $\sigma$  (sigma), que acontecem quando ocorre a penetração de um átomo no orbital de outro átomo, e que estão no mesmo eixo de ligação. Ocorre em ligações simples, duplas e triplas. As ligações  $\pi$  (pi) são observadas apenas em ligações triplas ou duplas, e ocorrem em orbitais do tipo p, essa ligação é caracterizada pela interpenetração de dois orbitais atômicos incompletos, como pode ser ilustrado na Figura 4, em relação a energia de ligação, é menor se comparado a ligação sigma [22].

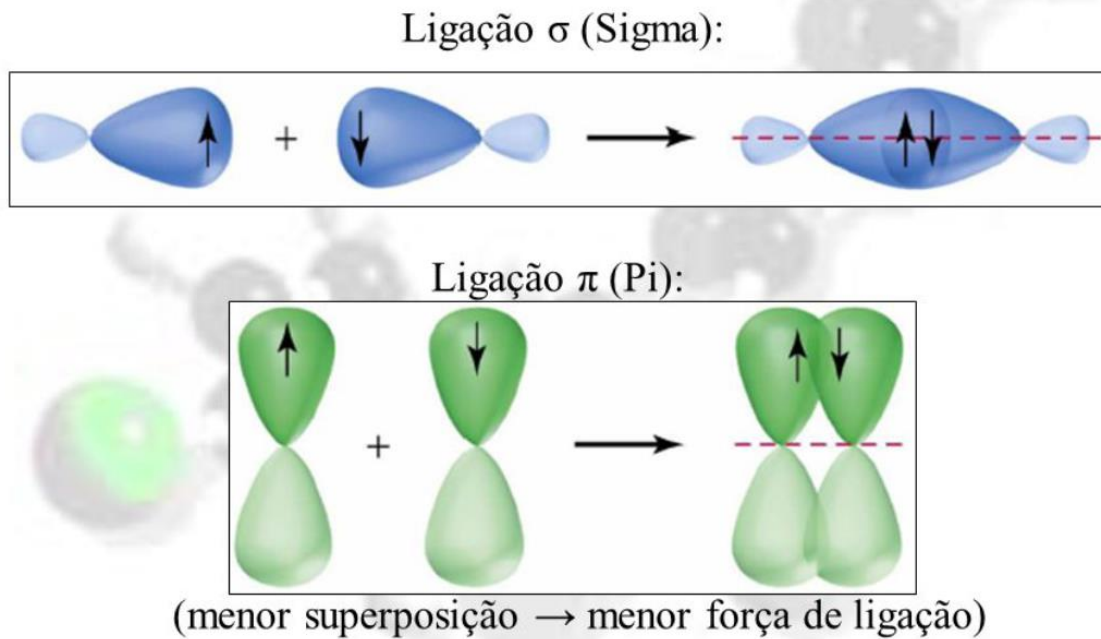


Figura 4: Representação das ligações  $\sigma$  (sigma) e  $\pi$  (pi).

Fonte: Referência [23]

A formação dos orbitais moleculares dependem de sua simetria, que podem ser  $\sigma$  (sigma) ou  $\pi$  (pi). Os elétrons estão inicialmente emparelhados na região de HOMO, nesse caso, temos orbitais do tipo  $\pi$ , já que os elétrons da ligação  $\sigma$  estão muito fortemente ligados. Quando o elétron passa para o estado excitado, ou seja, quando atravessa para a região de LUMO, temos uma ligação do tipo  $\pi^*$ . A mais baixa energia envolve uma transição do tipo  $\pi^* \rightarrow \pi$ , por onde acontece a maior parte dos fenômenos fluorescentes [24], como mostra a Figura 5.

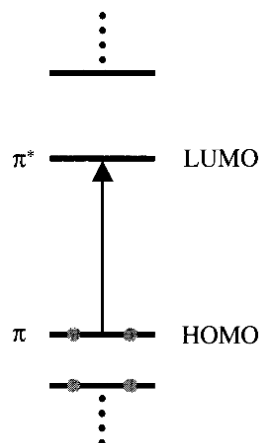


Figura 5: Representação da transição elétron  $\pi^* \rightarrow \pi$ .

Fonte: Referência [24]

Em moléculas orgânicas, o estado fundamental é apresentado com elétrons no estado singleto através de elétrons emparelhados com spin opostos. Nas moléculas, a absorção da luz pelos sistemas  $\pi$  resulta em uma transição do elétron do estado HOMO para LUMO, sem a mudança de spin, com isso o estado excitado também é um estado singleto [16].

Alguns requisitos podem ser observados para se prever se uma molécula terá propriedades luminescentes, como por exemplo: a presença de elétrons  $\pi$  (encontrado em moléculas aromáticas); estrutura molecular rígida, tendo assim poucas perdas não radiativas; e estrutura molecular planar, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema de elétrons  $\pi$ . A fluorescência ocorre entre as transições  $\pi^* \rightarrow \pi$  (orbital anti-ligante  $\rightarrow$  orbital ligante), e em menor quantidade nas transições  $\pi^* \rightarrow \sigma$  (orbital anti-ligante  $\rightarrow$  orbital não ligante) [19].

Outros fatores também podem ser observados para o aumento da fluorescência, como por exemplo: a temperatura; o pH; solventes; e a presença de outros materiais na amostra. Esses parâmetros afetam não somente a velocidade dos processos radiativos e não-radiativos, mas também a energia do estado excitado [25].

### 3.4 AMPYZCAD

O AMPYZCAD é um polímero que possui um alto valor de rendimento quântico interno e externo, com um valor de 77,7% e 75,4%, respectivamente, portanto, é um material promissor para aplicação em dispositivos fotoluminescentes [26]. Ele é sintetizado em laboratório, em temperatura ambiente, através da mistura do acetato de cádmio dihidratado, dissolvido em solução aquosa ( $\text{Cd}(\text{Aco})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), representado na Figura 6a, e aminopirazine(ampyz), dissolvido em solução etanoica, representado na Figura 6b. Essas duas soluções são misturadas e deixadas para secar em temperatura ambiente por uma semana, depois disso, temos o material polimérico AMPYZCAD, em forma de pó [26].

FIGURA A  
ACETATO DE CÁDMIO DIHIDRATADO

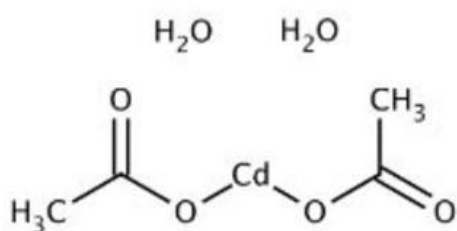


FIGURA B  
AMINOPYRAZINE

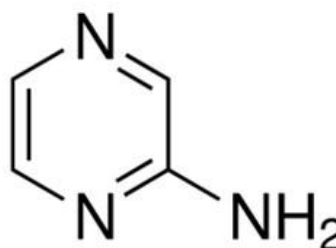


Figura 6: Estrutura química dos reagentes. a) Acetato de cádmio dihidratado. b) Aminopyrazine

Fonte: Figura 6a- Referência [27]. Figura 6b- Referência [28]

O rendimento quântico de luminescência ( $\eta$ ), é um parâmetro que está relacionado ao processo de excitação e emissão do material, e indica o quanto esse material pode emitir de radiação eletromagnética a partir de determinada excitação. Essa medida é feita através da razão entre o número de fótons que o material está emitindo (NE), em relação ao número de fótons que foram absorvidos por esse material (NA) [29], como é descrito na equação 1.

$$\eta = \frac{NE}{NA} \quad (\text{equação 1})$$

O luminóforo é um material luminescente, ou seja, é o tipo de material que é excitado através de determinada energia e emite um fóton quando o elétron retorna para o estado fundamental [30]. Esse material pode ser gasoso, sólido ou líquido, e também pode ser um material orgânico ou inorgânico. Neste trabalho foi utilizado o AMPYZCAD, que é um material sólido e orgânico.

A presença de alguns grupos também pode aumentar a fluorescência do material, como os grupos: hidróxi (-OH), metóxi (-OR), amino (-NR<sub>2</sub>), cianeto (-CN) e sulfônico (-SO<sub>3</sub>H). Eles ajudam a melhorar a eficiência da fluorescência [31]. Como o AMPYZCAD apresenta o grupo amino em sua composição, esse é um grupo que auxilia no aumento da eficiência da fluorescência.

Em outro trabalho, foram feitas tentativas de substituir o acetato de cádmio por zinco, pelo fato de o cádmio ser muito tóxico, porém, os rendimentos quânticos interno e externo foram de 16,0% e 14,4%, respectivamente, diminuindo muito em relação ao cádmio [4]. Essa diminuição ocorreu por conta de uma redução na rigidez estrutural da molécula, o que possibilitou uma maior perda de energia por via não-radiativa.

Através da análise de TD-DFT (*Time-dependent density-functional theory*) que foi realizada no artigo [5], foi possível observar duas regiões de transições desses elétrons: a região 275 nm, uma transição HOMO<sup>-1</sup> para LUMO<sup>+1</sup>; e uma transição em 365 nm de HOMO<sup>-1</sup> para LUMO. A absorção que ocorre em 365 nm é a responsável pela emissão da luz na região do azul profundo, em 402 nm [5].

O AMPYZCAD é um polímero complexo com íons de Cd<sup>2+</sup> espaçados em 7,56 Å entre eles. A estrutura química está representada na Figura 7. Através de estudos feitos anteriormente, os picos de excitação para uma emissão em 402 nm, são de 365 nm e 275 nm. Esse valor de 402 nm corresponde a cor de azul profundo, conforme coordenadas colorimétricas apresentadas na referência [26].

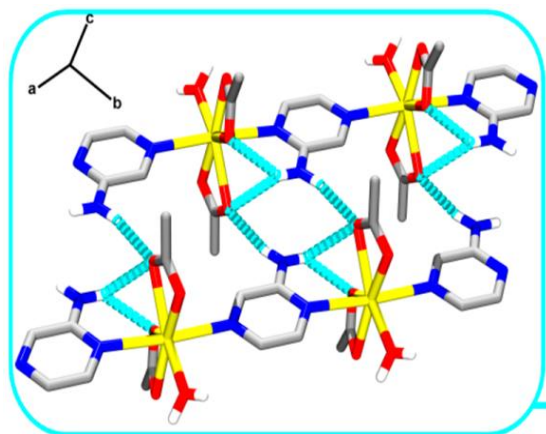


Figura 7: Estrutura química do AMPYZCAD.

Fonte: Referência [26]

### 3.5 FILMES FINOS

Os filmes finos são materiais que possuem uma limitação em sua espessura, em sua grande maioria com espessuras que variam de alguns angstroms a até 1 micron. Os filmes podem ser

utilizados em várias aplicações, como capacitores; células solares; LED's; camadas magnéticas; entre outros [32].

Existem vários métodos que podem ser utilizados para se obter filmes finos, e o tipo de método empregado vai depender da aplicação; espessura; composição etc. Todos os métodos têm por essência a deposição de átomos ou moléculas de uma substância sobre a superfície de outro material – o substrato – podendo ser, esse último, feito de vidro; placas metálicas; placas semicondutoras, etc. [32]

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para se depositar um filme fino, podemos citar: CVD (*chemical vapor deposition*); PVD (*physical vapor deposition*); MBE (*Molecular beam epitaxy*), *sputtering*, *spin-coating*, *dip-coating*, *spray-coating*, *casting*; e outras. Devido à sua reduzida espessura, o filme está mais suscetível a degradação do ambiente, ou a riscos e a atritos, além de defeitos no momento da deposição, como defeitos de nucleação de grãos, fissuras, entre outros [33].

Os filmes podem ser classificados em: filmes finos, que são aqueles com espessura menor que 1  $\mu\text{m}$ ; e filmes espessos, que são os têm espessura maior que 1  $\mu\text{m}$  [34]. Nesse trabalho, temos alguns filmes finos, depositados e analisados sob o substrato de vidro; também filmes espessos, que foram depositados sobre Becker e depois retirados do substrato.

### **3.6 LED'S**

Os semicondutores são caracterizados por terem uma banda de valência completa e de condução vazia a uma temperatura de  $\sim 0\text{ K}$ , sendo separadas por um gap de energia ( $E_g$ )  $< 2\text{eV}$ . Portanto, possuem uma condutividade menor que os condutores, e maior que os materiais isolantes. A condutividade dos semicondutores pode ser alterada também pela quantidade de impurezas ao se realizar a dopagem do material [32].

As impurezas adicionadas podem ceder elétrons ao material, representar uma adição de impurezas doadoras ou também impurezas tipo  $n$  (a letra “n” se refere a carga do elétron, negativa). No outro extremo, temos as impurezas que criam buracos no material, estas são

chamadas impurezas aceitadoras, ou impurezas tipo  $p$  (a letra “ $p$ ” se refere a carga do buraco, positiva)[35].

A recombinação do par elétron-buraco envolve a liberação de uma quantidade de energia, que pode ser liberada através da emissão de fônons, que é a energia de vibração na rede, ou irradiada na forma luminosa. A emissão de fótons ocorre quando os elétrons que estão na região da banda de condução, passam a ocupar os espaços vazios da banda valência, a energia fóton liberada nessa transição depende da energia de *band gap* que existe entre as duas regiões [35].

O LED (Diodo Emissor de Luz) é um dispositivo semiconductor que funciona através dessa junção  $p-n$ , que é o ponto em que as camadas do material estão em contato, que é representado na Figura 8, e quando exposto a uma fonte de tensão elétrica, emite fótons, inclusive na região do espectro visível. Outra característica é a de ser uma fonte de luz incoerente, diferente do laser por exemplo [36].

As aplicações dos LED's são as mais diversas, entre elas é possível citar: iluminação predial; pública; industrial; sinalização de equipamentos; lanternas; faróis de automóveis; televisores; semáforos; entre outros [37]. Esse tipo de dispositivo está sendo cada vez mais utilizado, isso porque a sua eficiência energética é grande, em torno de 90% se comparado às lâmpadas incandescentes, por exemplo, que possuem muita perda por calor e sua eficiência fica em torno de 13% em relação à energia que pode ser convertida em energia luminosa [32].

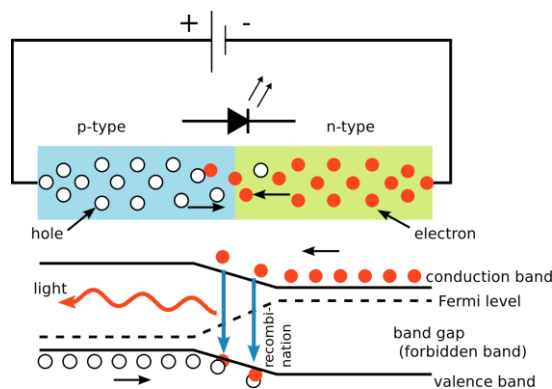


Figura 8: Princípio de funcionamento de um LED.

Fonte: Referência [32]

## **4. MATERIAIS, MÉTODOS E OTIMIZAÇÕES**

### **4.1 TIPOS DE POLÍMEROS**

O presente estudo teve início com a avaliação de quais seriam os melhores polímeros a serem utilizados, para servir como matriz ao AMPYZCAD. A opção inicial foi a de utilizar o poliestireno PS, por ter uma boa transmitância à luz visível, em torno de 92%. Após a pesquisa referente ao polímero que seria utilizado, foi feita uma pesquisa sobre qual seria o melhor solvente a ser utilizado na síntese, chegando-se ao acetato de etila, que era o solvente com maior afinidade química com o polímero [39].

Havia a necessidade de escolher qual seria a melhor proporção de solvente em relação ao polímero. No teste foram utilizados 0,100 g de PS, e as seguintes quantidades de solvente: 0,5 ml; 1,0 ml; 1,5 ml; 2,0 ml; 3,0 ml. Então os LEDs foram mergulhados na solução e foi possível perceber que a transparência do LED dependia da quantidade de solvente: quanto mais solvente, mais transparente ficava o LED. Através dessa análise, foi escolhida a quantidade de 3,0 ml de acetato de etila para serem feitos os filmes. Esse teste de transparência foi realizado para analisar qual LED possui a maior transparência e a maior uniformidade no momento em que se mergulhava o LED.

Para dissolver o AMPYZCAD, primeiramente foi feita uma tentativa utilizando o próprio acetato de etila, mas o AMPYZCAD não se dissolveu completamente, restando partículas, que não foram dissolvidas. Um outro teste foi feito utilizando a agitação magnética e um aquecimento de 100°C, mas não houve nenhuma dissolução do AMPYZCAD. A terceira tentativa consistiu em utilizar o ultrassom na mistura, e depois de 12 horas, também não houve mudanças na mistura.

Uma outra estratégia encontrada era a de utilizar um solvente que fosse comum ao PS e ao AMPYZCAD, conforme a Tabela 2 (que apresenta todos os 10 solventes que foram testados com o AMPYZCAD e o PS). Todos os testes de solubilidade foram feitos utilizando 3,0 ml de solvente e 0,100 g de polímero, em agitação por 3 horas, e alguns também sofreram aquecimento, mas não foi percebido diferença significativa na solubilidade. Em um primeiro momento, nenhum solvente serviu ao mesmo tempo para as duas amostras.

Outro modo de resolver o problema seria misturar duas soluções, uma contendo AMPYZCAD e seu solvente; e outra contendo PS e outro solvente, obtendo, assim, uma solução completamente transparente. No entanto, quando eram misturadas as duas soluções, o resultado obtido era uma solução branca; ou uma solução polimerizada, e que a solução ficava com pedaços de polímero solidificado.

Para que se conseguisse misturar o polímero e o AMPYZCAD, foi feito um outro teste utilizando o PMMA (polimetilmetacrilato), já que esse polímero apresenta alta transmitância, sendo indicado para aplicações em óptica. Foram feitos com esse polímero testes de solubilidade com os 10 solventes da Tabela 2.

Foram realizados testes com a mistura entre o PMMA e seu solvente; e com o AMPYZCAD e seu solvente, até que se chegou à mistura de solução completamente transparente, que é o PMMA dissolvido em acetonitrila, e o AMPYZCAD dissolvido em etanol. Não foi utilizado o etanol para o PMMA, pois em testes foi verificada uma solução com coloração mais branca quando misturava com AMPYZCAD também dissolvido em etanol.

<b>SOLVENTE</b>	<b>PS</b>	<b>PMMA</b>	<b>AMPYZCAD</b>
Acetato de etila	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
Acetato de metila	Pouco solúvel	Solúvel	Insolúvel
Acetona	Pouco solúvel	Solúvel	Insolúvel
Acetonitrila	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel
Água	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
Etanol	Insolúvel	Solúvel (100°C)	Solúvel (80°C)
Éter de petróleo	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Metanol	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel
Tolueno	Solúvel	Solúvel	Insolúvel

Tabela 2: Testes de solubilidade do PS, PMMA e AMPYZCAD

## 4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO

Para a solução, foi utilizado o AMPYZCAD, cuja massa foi medida em uma balança de precisão, e separada nas seguintes quantidades aproximadas: 0,001 g; 0,005 g; 0,010 g; 0,020 g e 0,030 g. Posteriormente, essas amostras foram adicionadas em um frasco de vidro com tampa e solubilizadas com as seguintes quantidades de etanol, respectivamente: 3,0 ml; 3,0 ml; 6,0 ml; 12,0 ml e 18,0 ml. Em seguida, as amostras foram tampadas e mantidas em aquecimento de 80 °C, sob agitação magnética de 500 rpm por 3 horas. Todo o esquema de preparação da mistura também é mostrado na Figura 9.

Por sua vez, o PMMA foi mantido com a massa de 0,100 g, dissolvido em 3,0 ml de acetonitrila e mantido em agitação magnética de 500 rpm, à temperatura ambiente. Assim, foram feitas as amostras mantendo-se as seguintes porcentagens de massa absoluta de AMPYZCAD em relação à massa absoluta de polímero: 1%, 5%, 10%, 20% e 30%.

Depois das três horas de agitação, as duas amostras foram colocadas no mesmo frasco; deixadas em agitação por 10 minutos, à temperatura ambiente. As amostras foram mantidas em agitação apenas para uma melhor homogeneização da solução, e formar assim um compósito.

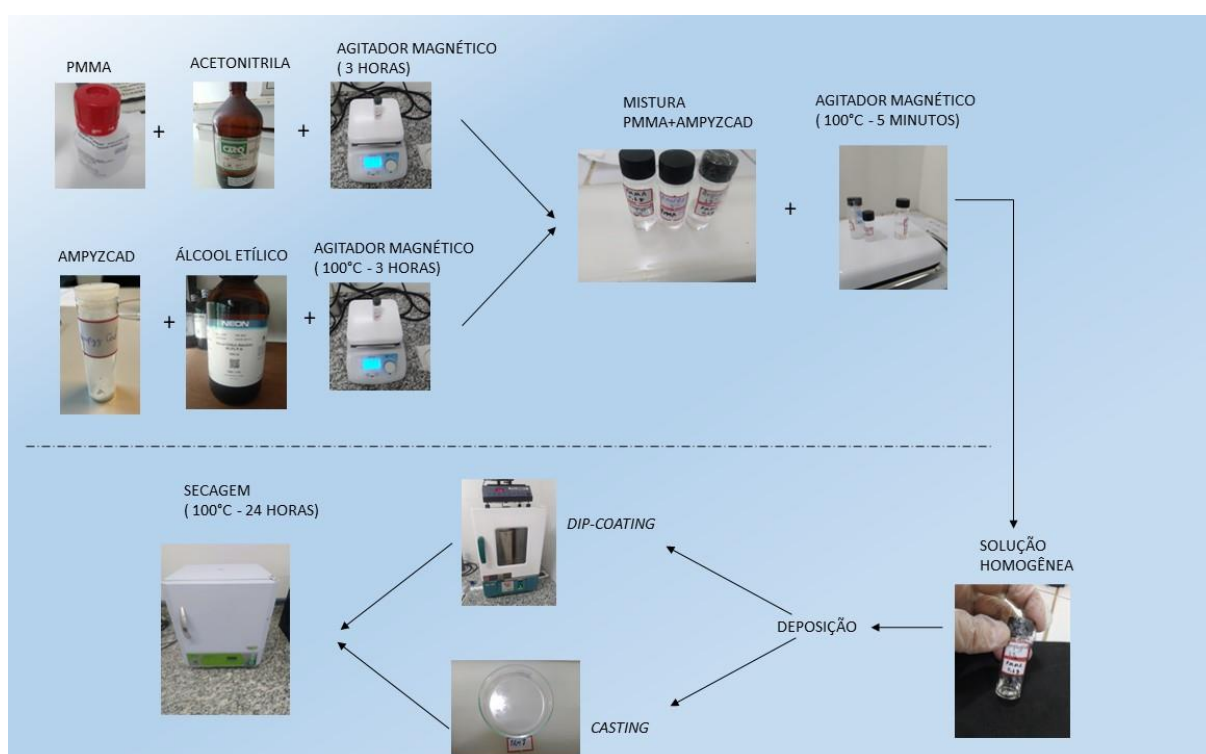


Figura 9: Esquema do preparo da solução contendo PMMA e AMPYZCAD.

## 4.3 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

### 4.3.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Antes de depositar os filmes, foi feita a limpeza dos substratos (lamínulas de vidro 18 mm x 18 mm e de lâminas utilizadas em microscópio de 25 mm x 75 mm). O procedimento de limpeza dos substratos foi o mesmo:

Passo 1. Limpeza do substrato com água destilada e detergente: colocar água, detergente e substrato em um becker com banho ultrassônico por 15 minutos.

Passo 2. Limpeza do substrato com água destilada: colocar água e substrato em um becker com banho ultrassônico por 15 minutos.

Passo 3. Colocar o substrato em um becker e preencher com etanol, e deixar no ultrassom por 15 minutos.

Passo 4. Colocar o substrato em um becker e preencher com acetona, e deixar no ultrassom por 15 minutos.

Passo 5. Limpeza do substrato com água destilada: colocar água e substrato em um becker com banho ultrassônico por 15 minutos.

Passo 6. Colocar os substratos na estufa a 40 °C por 24 horas, de modo que a água e os solventes que ainda restam consigam ser evaporados. O melhor é que os substratos fiquem com a menor área possível em contato com a vidraria utilizada.

### 4.3.2 TÉCNICA DE *SPIN-COATING*

Nessa técnica de deposição, o material a ser depositado é colocado em cima de um substrato, que fica preso a um eixo de rotação e, então, após o substrato começar a girar, a solução se espalha por toda a superfície do substrato, como ilustra a Figura 10. A espessura do filme depende da velocidade angular do substrato, do tempo de rotação e da viscosidade da solução no momento da deposição [41].

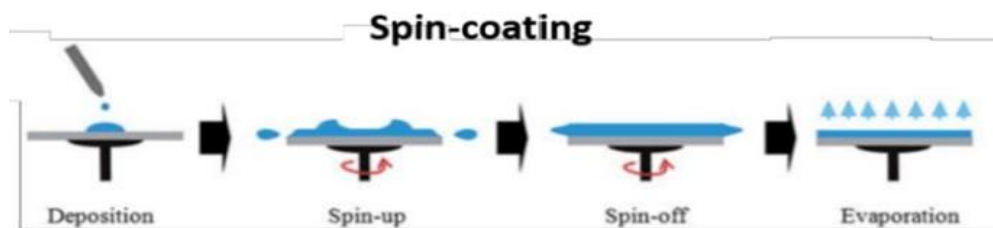


Figura 10: Técnica de deposição de filmes por *spin-coating*.

Fonte: Referência [42]

Foram realizados testes utilizando a técnica de deposição por *spin-coating* com a solução de PS e AMPYZCAD, os dois misturados com acetato de etila, mas não foi possível dissolver completamente o AMPYZCAD, ficando algumas partículas muito grandes. Portanto, o filme não ficou totalmente transparente, como mostrado na Figura 11a.

Para essa técnica de deposição, foi utilizado uma rampa de aceleração de 37,5 segundos até uma rotação de 1000 rpm, permanecendo na rotação máxima por 2 minutos. Foi adicionado no substrato uma quantidade de 60 microlitros de solução. O equipamento utilizado é do fabricante SCS, modelo Spincoat G3P-8. Também foi utilizado a técnica de *spin-coating* para depositar filmes, usando a amostra de PMMA, mas os filmes ficaram bastante esbranquiçados, com alta translucidez, como mostra a Figura 11b. Em etapa posterior, os filmes passaram por secagem na estufa por 24 horas.



Figura 11: Filme depositado por *spin-coating*. a) Filme com AMPYZCAD E PS. b) Filme com AMPYZCAD E PMMA.

Em seguida, realizou-se uma outra tentativa de depositar o filme, utilizando a técnica de *spin-coating* com a amostra aquecida a 80 °C. Nessa técnica, o filme não ficou transparente. Como resultado do aquecimento da amostra antes da deposição, foi possível perceber que o filme ficou pior que a amostra sem aquecimento, ou seja, o filme ficou mais transparente sem o aquecimento.

### 4.3.3 TÉCNICA DE *DIP-COATING*

A técnica de *dip-coating* consiste em mergulhar um substrato em uma solução preparada previamente. Nessa técnica, é possível controlar a temperatura de deposição; velocidades de imersão e emersão do substrato; e do tempo que o substrato permanece na solução, como representado na Figura 12. A velocidade deve ser constante e não deve haver vibrações, para que se tenha filmes uniformes, evitando falhas e imperfeições [43].

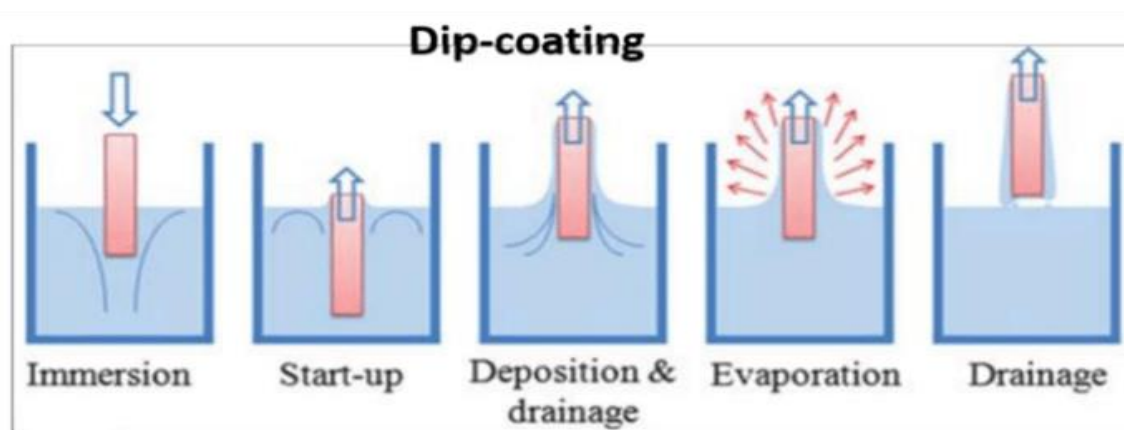


Figura 12: Técnica de deposição de filmes por dip-coating.

Fonte: Referência [42]

Para depositar o filme em um substrato de vidro, foi utilizado um equipamento de *dip-coating*, marca MTI corporation, modelo WHL-30B. O substrato foi mergulhado na solução que já se encontrava com a temperatura de 100 °C, e ficou em um ambiente com essa temperatura de forma controlada. Na Figura 13 ilustramos o arranjo experimental. O substrato, nesse caso uma lâmina de microscópio, foi mergulhado a uma velocidade de 100 mm/min, até atingir uma cobertura de aproximadamente 70%. O substrato foi mantido mergulhado por 2 segundos, e, em seguida, iniciou-se o processo de retirada da solução, na mesma velocidade. O filme ficou por 15 minutos dentro do equipamento a 100 °C para estabilizar o polímero e a temperatura; depois disso, foi levado a uma estufa a 100 °C por 24 horas para a secagem final e condensação.

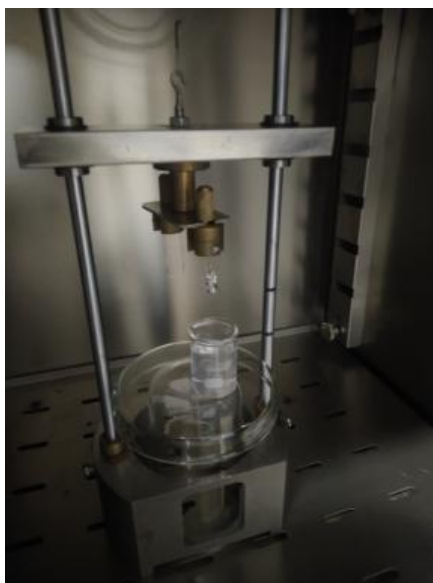


Figura 13: LED e lâmina colocados no equipamento para serem recobertos utilizando a técnica de *dip-coating*.

Na Tabela 3, listamos os códigos dos filmes e os códigos dados aos LED's, assim como as suas respectivas massas de AMPYZCAD e PMMA.

<b>NOMES DOS FILMES E LED'S</b>	<b>CONCENTRAÇÕES</b>
FILMEREf – LEDREF	0,100 g de PMMA, sem AMPYZCAD
FILME1 - LED1	0,100 g de PMMA, 0,001 g de AMPYZCAD
FILME5 - LED5	0,100 g de PMMA, 0,005 g de AMPYZCAD
FILME10 - LED10	0,100 g de PMMA, 0,010 g de AMPYZCAD
FILME20 - LED20	0,100 g de PMMA, 0,020 g de AMPYZCAD
FILME30 – LED30	0,100 g de PMMA, 0,030 g de AMPYZCAD

Tabela 3: Códigos e quantidades de compostos nos filmes e nos LED's.

Na Figura 14 é possível ver um desses filmes depositados. Para os filmes e os LED's depositados, os nomes foram dados conforme a quantidade de AMPYZCAD que foi adicionada à solução de partida.

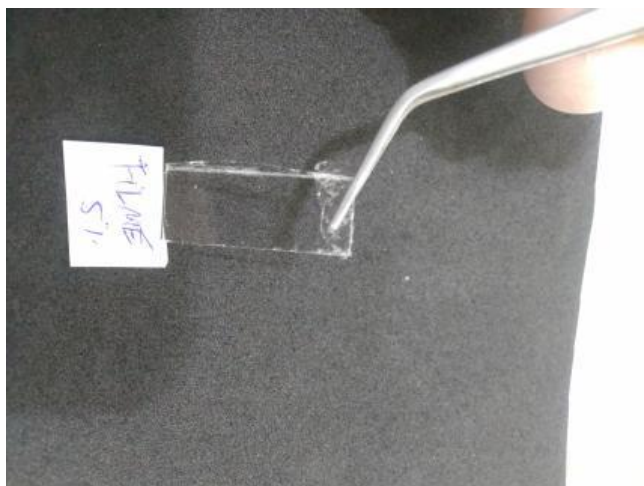


Figura 14: FILME5 depositado por *dip-coating*.

Alguns filmes e alguns LED's receberam mais de uma camada, variando entre 1; 5; 10; e 20 camadas. Para a deposição, entre uma camada e outra foi esperado um tempo de 5 minutos até a estabilização da solução no substrato. Na Tabela 4 temos os códigos e a quantidade de camadas dos filmes e dos LED's. Para esse tipo de deposição só foi utilizada a concentração de 10% de AMPYZCAD (0,100 g de PMMA e 0,010 g de AMPYZCAD).

<b>NOMES DOS FILMES E LED'S</b>	<b>CONCENTRAÇÕES E CAMADAS</b>
FILME10.1x – LED10.1x	Filme e Led 10% – 1 camada
FILME10.5x – LED10.5x	Filme e Led 10% – 5 camadas
FILME10.10x – LED10.10x	Filme e Led 10% – 10 camadas
FILME10.20x – LED10.20x	Filme e Led 10% – 20 camadas

Tabela 4: Códigos e quantidades de compostos nos filmes e nos LED's com múltiplas camadas.

Na Figura 15 é possível ver um dos filmes com múltiplas camadas, nesse caso com 10 camadas, e mesmo em grandes concentrações ou em múltiplas camadas, não foi possível ver os filmes, pois eles ficaram completamente transparentes a olho nu (provavelmente, com quase o mesmo índice de refração do substrato).

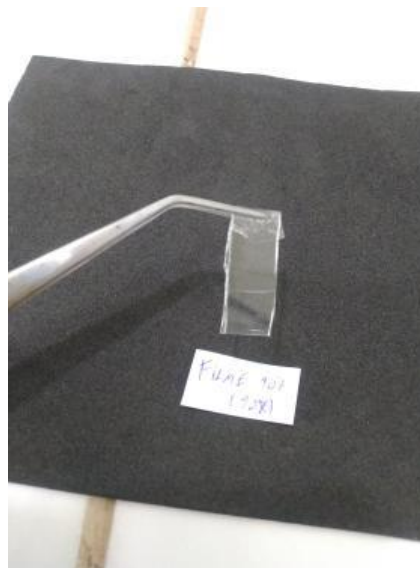


Figura 15: Filme com 10 camadas depositadas.

#### 4.3.4 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR *CASTING*

Os filmes depositados utilizando o método de *casting* são obtidos através da deposição de uma solução em substrato, e depois o solvente presente nessa solução irá evaporar, restando apenas o filme depositado, como representado na Figura 16. O processo de evaporação do solvente pode ser acelerado aumentando a temperatura, e a espessura do filme é controlada pela quantidade de solução utilizada, mas também através da viscosidade da solução utilizada [44].



Figura 16: Esquema de deposição pela técnica de *casting*.

Fonte: Referência [45]

Também foi possível notar que a solução só tinha um aspecto transparente quando estava a uma temperatura de 100 °C, então foi feita uma tentativa de se utilizar a técnica de evaporação para se obter o filme. A amostra foi colocada a 100 °C e deixada secar à temperatura ambiente por

24 horas, tendo como resultado um filme completamente branco, como mostra a Figura 17. Então, a outra tentativa foi de se obter o filme com a placa de Petri aquecida a 100 °C, aquecendo também a solução a 100 °C, e colocando-a para secar na estufa a 100 °C durante 24 horas. Assim, foi possível obter o filme completamente transparente.

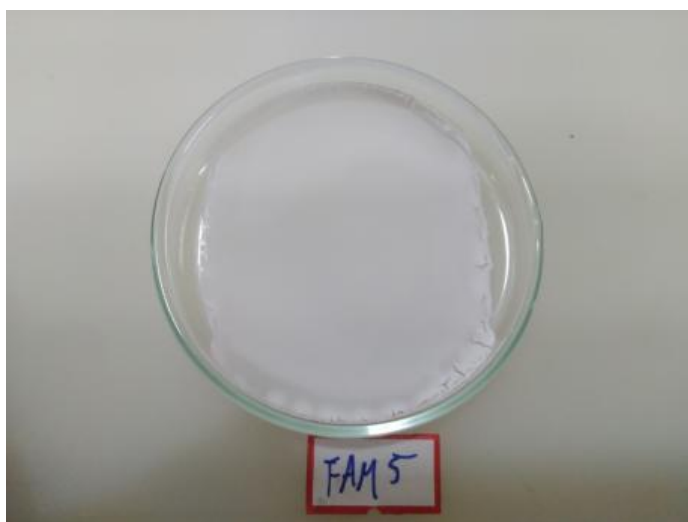


Figura 17: Filme de PMMA que foi secado à temperatura ambiente.

O problema desse filme foi, inicialmente, a falta de homogeneidade, ficando com várias bolhas. Para resolver esse problema, foi colocada uma maior quantidade de solução em um becker, para então obter um filme com menos bolhas e mais uniforme. Isso foi feito colocando-se aproximadamente 3,0 ml de solução em um becker com capacidade de 5,0 ml, e como resultado, se obteve um filme com maior uniformidade e transparência, como mostrado na Figura 18.



Figura 18: Filme de PMMA secado à 100°C.

Após definir o procedimento de preparação dos filmes, obteve-se filmes de diferentes concentrações, e os nomes foram dados de acordo com a quantidade de AMPYZCAD que se tinha na amostra. Todas as amostras tinham uma quantidade fixa de PMMA, que era de 0,100 g. Para os filmes espessos, as quantidades de AMPYZCAD foram de aproximadamente: 0,001 g; 0,005 g; 0,010 g; 0,020 g e 0,030 g.

Os nomes com as respectivas concentrações estão na Tabela 5. Para retirar os filmes espessos do fundo do Becker, foi utilizada água deionizada por 24 horas para amolecer o PMMA e ficar mais fácil de ser retirado; depois esses filmes independentes (que não estavam fixos a substratos), denominados de filmes espessos, foram secados à temperatura ambiente por 24 horas, dentro da estufa.

<b>CÓDIGOS</b>	<b>CONCENTRAÇÕES</b>
MONOREF	0,100 g de PMMA, sem AMPYZCAD
MONO1	0,100 g de PMMA, 0,001 g de AMPYZCAD
MONO5	0,100 g de PMMA, 0,005 g de AMPYZCAD
MONO10	0,100 g de PMMA, 0,010 g de AMPYZCAD
MONO20	0,100 g de PMMA, 0,020 g de AMPYZCAD
MONO30	0,100 g de PMMA, 0,030 g de AMPYZCAD

Tabela 5: Códigos e quantidades de compostos nos filmes espessos.

#### **4.3.5 TIPOS DE LED's**

Para fazer os revestimentos dos LED's, foram utilizados dois tipos: LED comercial convencional de 5 mm, tipo DIP (Figura 19a), com pico de emissão entre 395 e 400 nm; e LED comercial do tipo estrela, como mostrado na Figura 19b, com pico de emissão entre 365 e 370 nm.

Primeiramente, realizou-se a deposição no LED comercial convencional, e depois foi feita uma cobertura no LED comercial do tipo estrela. Uma outra deposição foi feita em LED's comerciais do tipo estrela, devidamente testados (para evitar o uso de LED's que não estejam operando corretamente), também será medida sua emissão antes da deposição como referência.



Figura 19: LED's comerciais do tipo estrela que foram usados para a deposição. a) LED convencional, tipo DIP. b) LED tipo estrela.

## 5. DESCRIÇÃO DA TÉCNICAS E PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÕES

### 5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

O microscópio óptico é um equipamento que utiliza uma série de lentes para ampliar a imagem de partículas e objetos que sejam invisíveis ao olho humano. Para análise de materiais, são utilizados basicamente dois tipos de microscópios, o de transmissão e de reflexão [46]. Nessas amostras, foi utilizado o microscópio óptico operando por reflexão, já que a camada é bastante fina, e a interação com o microscópio de transmissão não seria tão grande.

A imagem é produzida através da fonte de luz que passa pelo condensador, que tem a função de convergir os raios de luz na amostra a ser analisada. Após passar pela amostra, a luz passa por uma lente objetiva e uma lente ocular, e são essas as lentes que vão possibilitar a ampliação da imagem do objeto [46], como mostra na Figura 20.

Para realização das imagens de microscopia óptica, foi utilizado um microscópio óptico da marca Meiji, e as imagens foram coletadas utilizando uma câmera CMOS digital colorida, via tubo trinocular, com resolução de 10 megapixels, com conexão USB. As imagens foram feitas utilizando a lente objetiva de ampliação de 40x em todas as amostras.

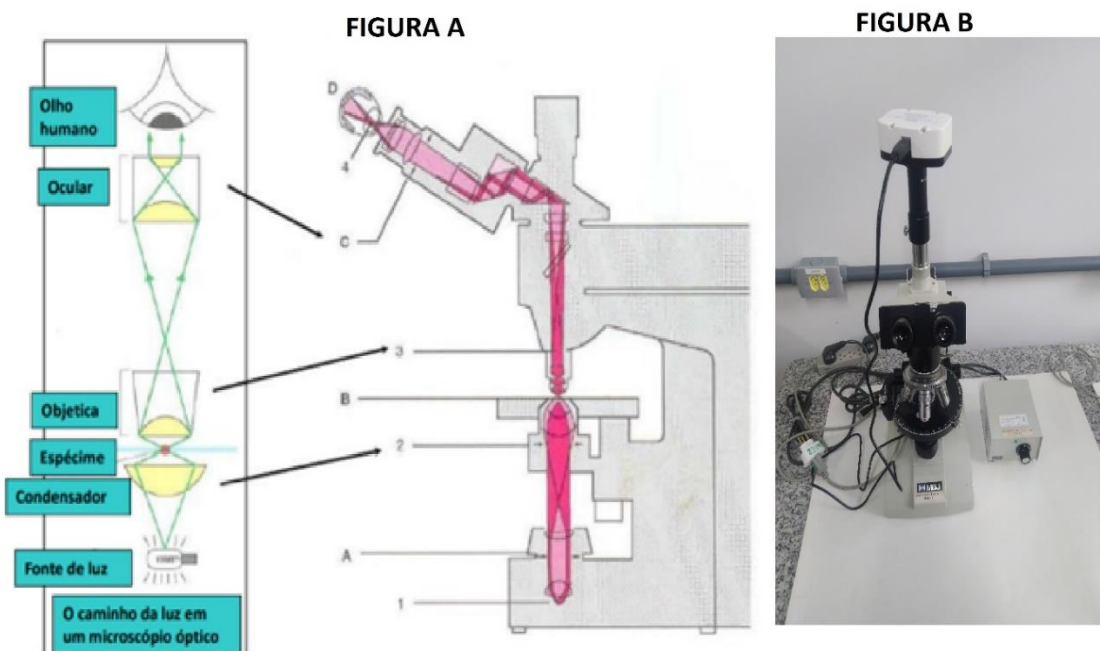


Figura 20: a) Esquema de funcionamento do microscópio óptico. b) Foto do microscópio utilizado.

Fonte: a) Referência [47]. b) Autoria própria

## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que possui uma alta ampliação (até 300.000 vezes), e também uma grande resolução de imagens. Ele utiliza a interação dos elétrons com o material ao invés dos fótons, como acontece no microscópio óptico. Esse equipamento utiliza um feixe de elétrons extremamente fino, e as imagens são obtidas através da transcodificação da energia emitida dos elétrons depois da interação com o material [48]. O esquema de funcionamento está mostrado na Figura 21.

Como o feixe de elétrons possui alta energia, o comprimento de onda é bastante curto, conseguindo assim uma boa resolução. Os feixes de elétrons, em geral, são produzidos através de filamento de tungstênio, em uma tensão próxima dos 50 kV, com isso, surge uma tensão entre o filamento e o ânodo, que gera o feixe de elétrons. Esse feixe é focalizado sobre a amostra com o auxílio de lentes eletromagnéticas, com ponto focal da largura de nanômetros [16].

Depois dos elétrons interagirem com a amostra, eles são detectados por um cintilador que está polarizado positivamente, depois esse sinal é transmitido aos amplificadores e processadores, e o sinal é transformado em imagem. Porém, a interação entre os elétrons e as amostras geram vários tipos de sinais, que podem ser seletivamente escolhidos e filtrados [16].

Essas interações elétrons-amostra podem ser do tipo elásticas, em que a energia cinética inicial é igual a energia cinética final, alterando apenas a trajetória – que são os elétrons retroespalhados; e inelásticas, que podem gerar perdas de energia através da transferência de energia dos elétrons do equipamento para os átomos da amostra, e assim ter como resultado: elétrons secundários; elétrons Auger; pares elétron-buraco em semicondutores e isolantes; radiação eletromagnética; vibrações de rede (fônons); e oscilações eletrônicas em metais (plasmons) [16].

As medidas do MEV foram feitas no LabMic, que fica localizado no Instituto de Física da UFG, e utilizado um equipamento da marca Jeol, modelo JSM-6610. Foi utilizado nessas medidas uma tensão de 8 kV, com uma resolução de aproximadamente 8 nm, e o aumento da imagem variou de 2.000 a 10.000 vezes. As imagens foram feitas no plano do filme espesso, e também na transversal, para verificação da espessura.

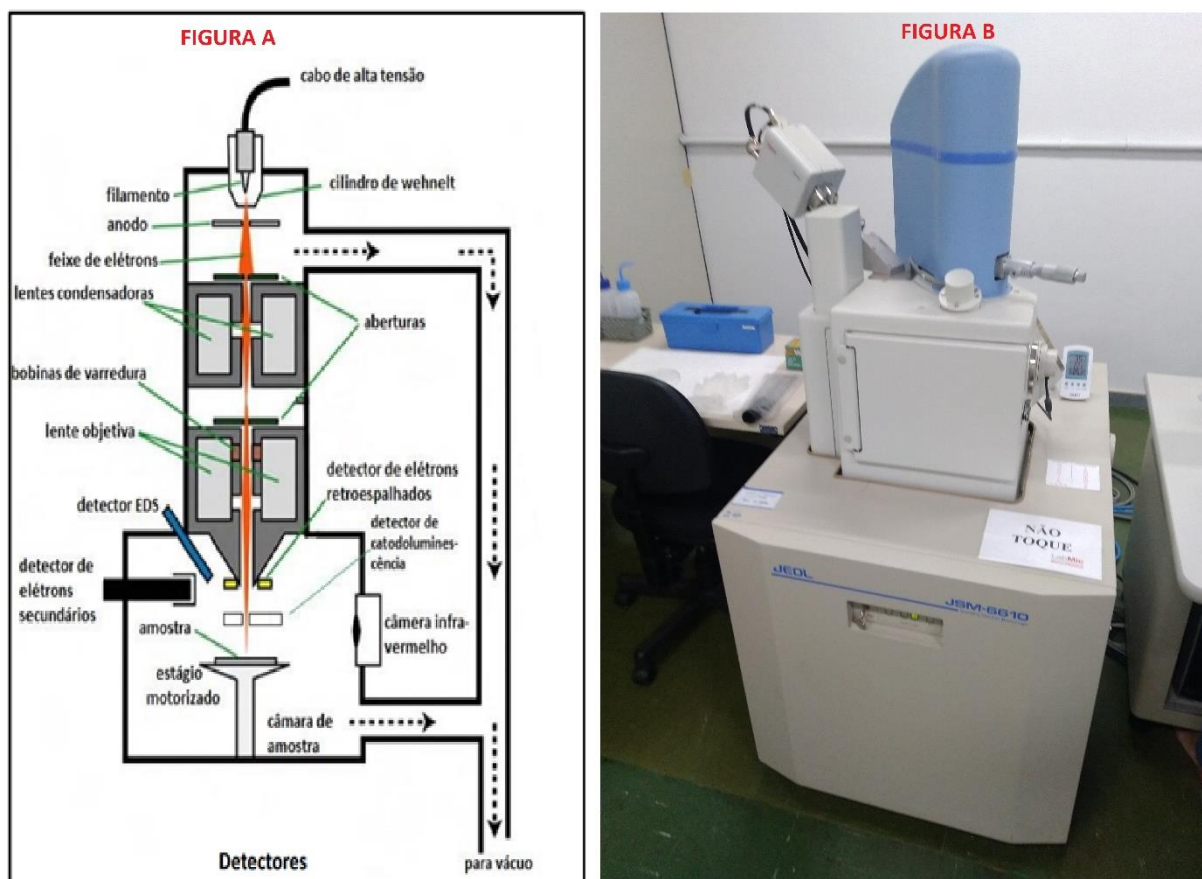


Figura 21:a) Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV). b) Foto do MEV utilizado.

Fonte: a) Referência [49]. b) Autoria própria

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA AO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

O espectrofotômetro é um equipamento que possui uma fonte de luz e permite selecionar um comprimento de onda determinado, que é incidido em uma amostra. Parte da luz incidente pode ser refletida, transmitida ou absorvida pela amostra analisada. O equipamento permite quantificar essas medidas e assim fornecer os valores ao usuário do equipamento [50]. O esquema é mostrado na Figura 22.

A radiação eletromagnética passa primeiramente por um monocromador, que terá a função de selecionar o espectro de radiação incidente na amostra, depois passa pelo chopper, que é um dispositivo eletromecânico que tem a finalidade de alternar o feixe entre a referência e a

amostra. Portanto, um feixe de luz passa pela referência, e outro feixe passa pela amostra, até atingir os detectores, os sinais detectados são amplificados, e através da diferença entre o sinal obtido pela referência e a amostra, podem ser obtidos os dados de transmitância, absorvância ou reflectância [51].

A medida de transmitância é a porcentagem de fótons que conseguem atravessar um material, essa relação também pode ser expressa pela equação 2. Essa medida pode variar de 0 a 100%, sendo um material próximo a 100%, totalmente transparente; e um material com medida próxima de 0%, um material mais opaco (totalmente reflexivo e/ou absorvedor) para um comprimento de onda específico. Que também pode ser definida pela seguinte equação:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{equação 2})$$

Onde T é a transmitância, I é a intensidade da radiação transmitida e  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na amostra.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro fabricado pela PerkinElmer, modelo Lambda WB1050 UV/Vis/NIR. Ele está disponível no Grupo de Física dos Materiais, no Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Goiás (UFG).

O espectrofotômetro possui uma lâmpada halógena com emissão entre 175 e 320 nm; e uma lâmpada com filamento de tungstênio com emissão entre 320 e 3300 nm. As medidas foram realizadas no intervalo de 190 a 1400 nm, com um passo de 1 nm. Para se ter uma maior estabilidade da lâmpada, o equipamento sempre é ligado uma hora antes de iniciar as medidas.

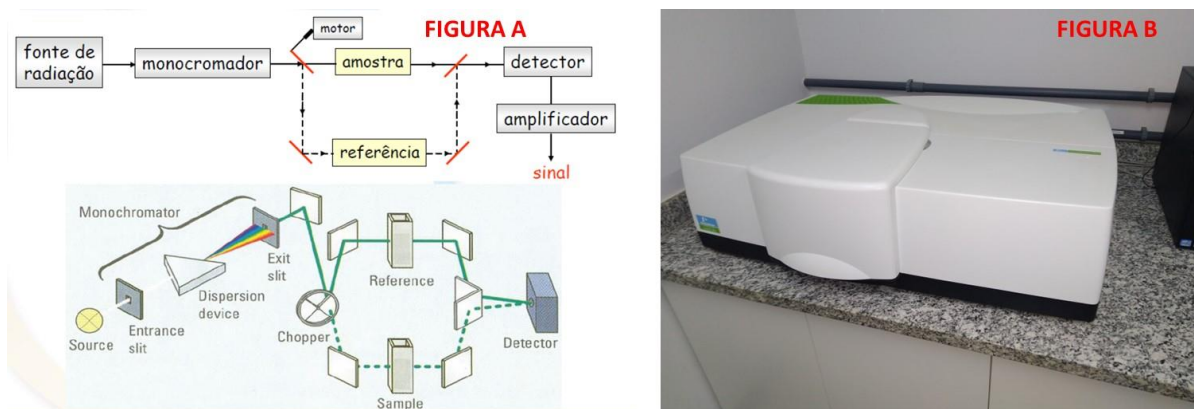


Figura 22: a) Esquema de funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis-NIR, no modo de transmissão. b) Foto do espectrofotômetro utilizado.

Fonte: a) Referência [52]. b) Autoria própria

## 5.4 PERFILÔMETRO

Para verificar a espessura e a rugosidade dos filmes depositados, foi utilizado o perfilômetro, que consiste em uma agulha que percorre um determinado comprimento do filme, e que produz dados referentes a topografia do filme. O operador do equipamento pode determinar a força com que a agulha irá percorrer o filme; a distância; e a região que será analisada, como mostrado na Figura 23. A espessura a ser analisada do filme, é a diferença de altura do filme e do substrato, que é produzida através do corte da amostra com o auxílio de um bisturi[2].

Para essa análise, foi utilizada uma força na agulha de 3 mg; uma distância total de 1 mm; e um tempo de 10 segundos para percorrer o caminho. A análise foi feita no laboratório de análise térmica, que fica no Instituto de Física da UFG, que integra os laboratórios do grupo de física de materiais. Foi utilizado um equipamento da Bruker, modelo DektakXT, e as análises foram realizadas apenas nos filmes finos.

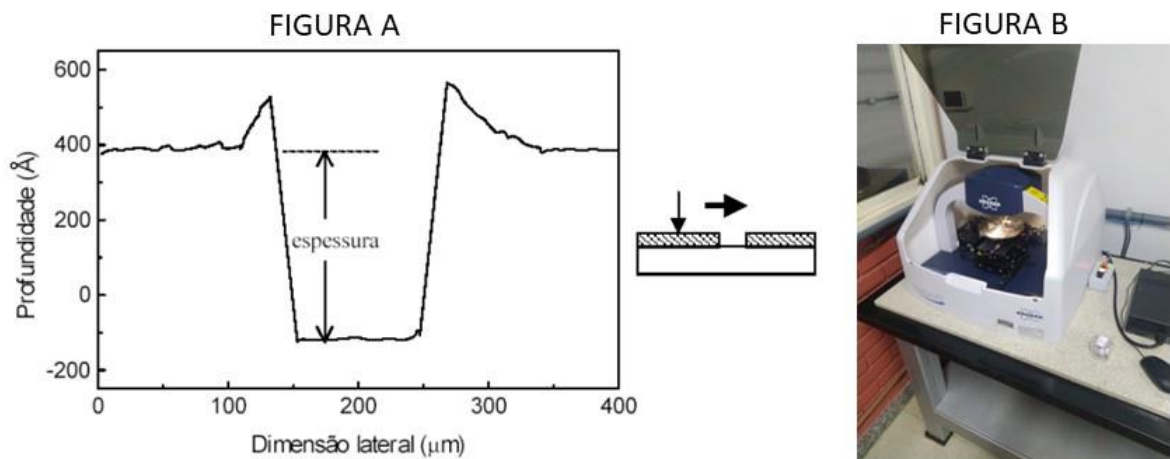


Figura 23: a) Esquema de funcionamento do perfilômetro de contato. b) Foto do perfilômetro utilizado.

Fonte: a) Referência [2]. b) Autoria própria.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL E PLE)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica utilizada para a caracterização óptica de materiais, em que o material é excitado através de uma fonte externa e reemite um determinado comprimento de onda, que é recebido e analisado por um sensor. Para a coleta do espectro de emissão (PL) de um determinado material, se utiliza um valor de excitação fixo; para a coleta do espectro de excitação (PLE) de um material, mantêm-se a abertura do detector em um comprimento de onda fixo [53]. O esquema de funcionamento está representado na Figura 24.

Se a energia fornecida aos materiais for suficiente para que os elétrons mudem de nível energético, esses elétrons mudarão de estado quântico, ou seja, serão excitados, e quando voltarem ao estado fundamental, irradiarão energia na forma de fótons [1].

O processo de luminescência obedece à lei de conservação de energia, ou seja, só emite a energia que foi transferida para a amostra, seja em forma de radiação eletromagnética; na forma de calor; por reações químicas; entre outros [45].

Para as medidas dos espectros de emissão, as amostras nas formas de filmes finos e filmes espessos foram excitadas nos comprimentos de onda de 319; 324; e 365 nm. Para os espectros de excitação, a emissão foi fixada na região de 400 nm, e então foram coletados os espectros.

Foi utilizado o tempo de integração de 0,2 segundos, abertura da fenda de 0,5 nm e a escala de medidas foi determinada a partir da excitação do material, já que não poderiam ser realizadas medidas no mesmo comprimento de onda de excitação do material, pois isso poderia acarretar danos ao detector.

Para as medidas dos LED's, coletou-se os espectros dos LED's entre as faixas de 350 a 700 nm. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da UFG, no Laboratório de Luminescência. Para elas também foram utilizadas um equipamento espectrofluorímetro da marca Horiba, modelo Fluorolog FL3-221. As medidas de tempo de vida e emissão dos LED's também foram realizadas no mesmo equipamento, e também foi utilizada uma fonte de tensão variável externa para que fosse possível ligar os LED's.

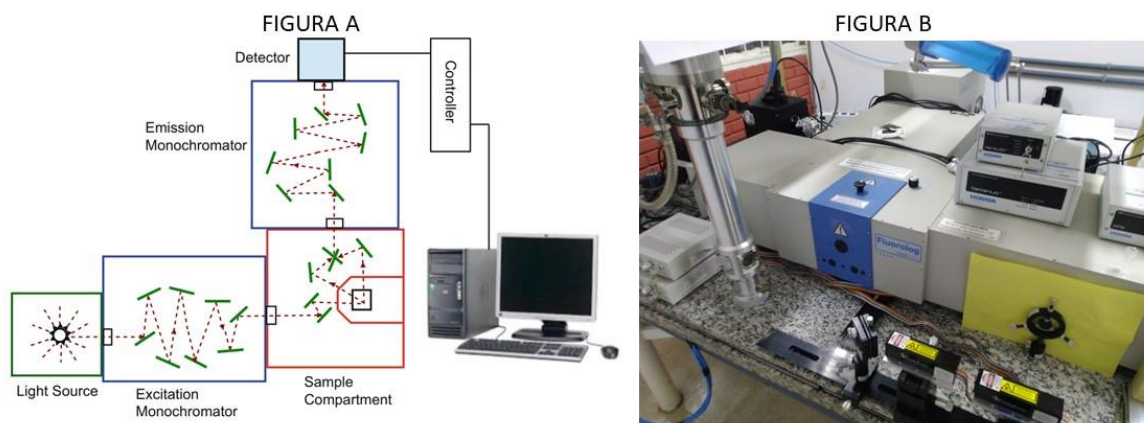


Figura 24: a) Esquema de funcionamento do espectrofluorímetro. b) Foto do espectrofluorímetro utilizado.

Fonte: a) Referência [54]. b) Autoria própria.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que permite identificar modos vibracionais de um material. É uma técnica complementar à espectroscopia vibracional no infravermelho, que pode fornecer informações semelhantes ou complementares de um material em estudo. O princípio de funcionamento está representado na Figura 25. A identificação acontece através das colisões inelásticas que ocorrem entre a luz e as moléculas, ou grupos de átomos, e tem relação com as transições de vibração e de rotação das moléculas/grupos de átomos [55].

A radiação que é espalhada inelasticamente pode ser de três tipos: o espalhamento Rayleigh, em que o comprimento de onda espalhado é o mesmo da fonte de excitação; espalhamento Stokes, que apresenta um comprimento de onda maior (menor energia); e o anti-Stokes, que apresenta um comprimento de onda menor (maior energia) que a fonte de excitação [56].

Nas medidas dos nossos materiais foi utilizado o Espectrômetro Raman de alta resolução LabRAM HR Evolution, Horiba, UV-VIS-NIR (220 – 2200 nm), disponível no LabMic/UFG, localizado no Instituto de Física da UFG. As medidas foram feitas utilizando um intervalo de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e um comprimento de onda de 785 nm.

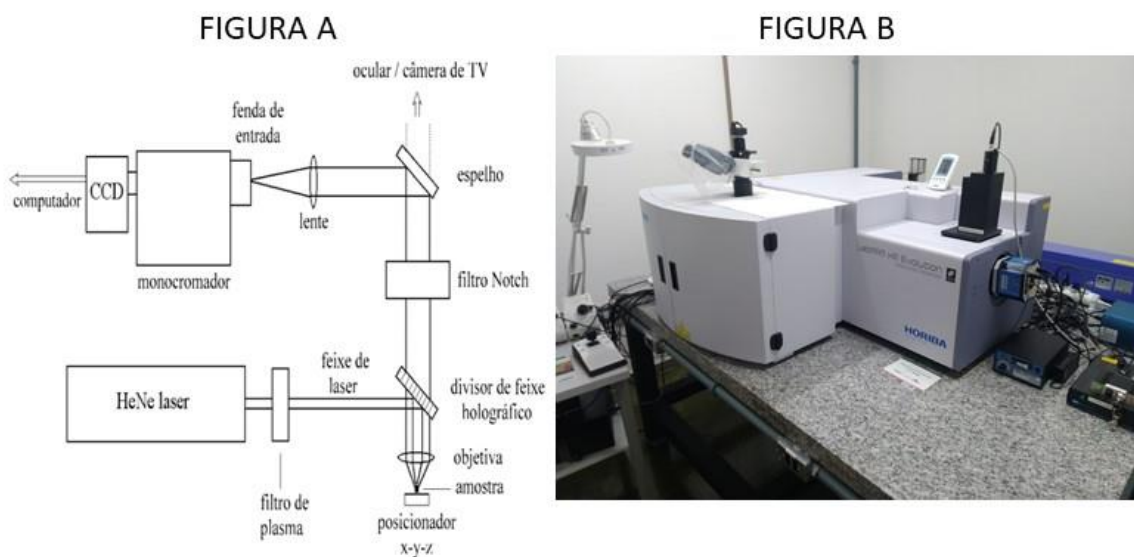


Figura 25: a) Esquema de funcionamento do espectrômetro Raman. b) Foto do espectrômetro Raman utilizado.

Fonte: Referência [57]

## 5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Essa técnica de caracterização é utilizada para se determinar a posição e o arranjo dos átomos na estrutura de uma amostra sólida. Para isso, deve ser utilizado um comprimento de onda tão

curto quanto as distâncias interatômicas, desse modo, utiliza-se um comprimento de onda do Raios X [58].

Para que ocorra a reflexão que tenha um pico pronunciado, são necessárias duas condições: a primeira é que os fótons de Raios X devem ser refletidos de forma especular pelos íons em qualquer um dos planos; e a segunda é que os raios refletidos devem interagir de forma construtiva [58]. O esquema é mostrado na Figura 26.

Para que os raios interfiram de forma construtiva, a condição de Bragg deve ser respeitada, dada pela equação 3:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (\text{equação 3})$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidido na amostra,  $d$  é a distância entre dois planos de rede, e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Crti (Centro regional para o desenvolvimento tecnológico e inovação), que fica localizado dentro do Parque Tecnológico Samambaia (PTS) da UFG, no Campus Samambaia. Foi utilizado o equipamento da Bruker, modelo Discovey D8, de tubo com anôdo de cobre, monocromador para  $K\alpha_1$ , operando em 40 kV e 40 mA, em configuração Bragg-Brentano, medidas com intervalo de 5 a 80 graus, passo de 0,01 graus, rotação da amostra em 15 rpm.

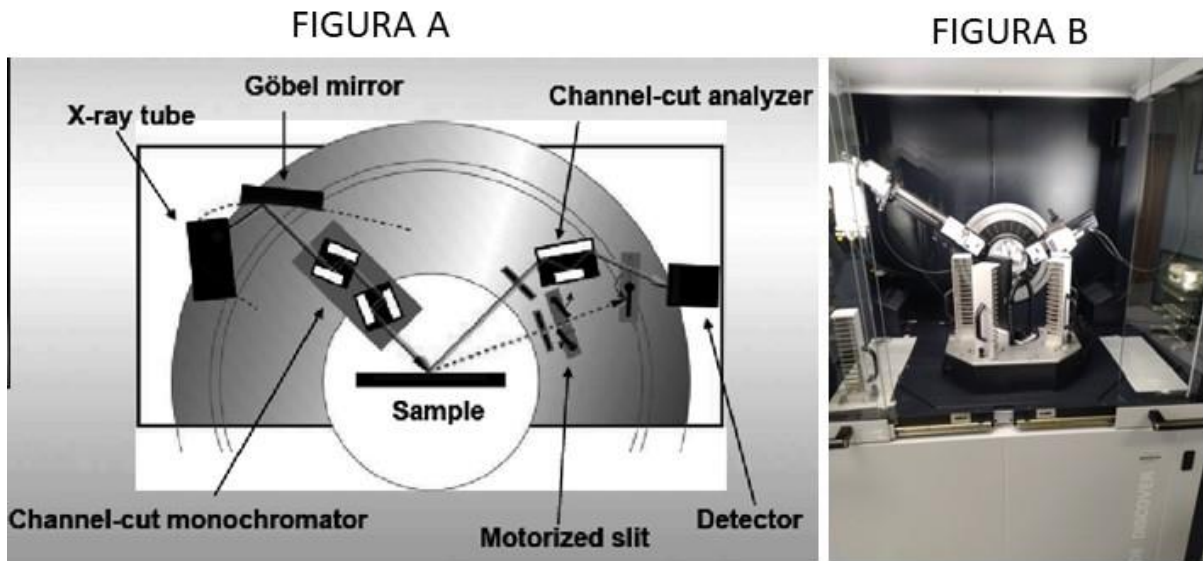


Figura 26: a) Esquema de funcionamento do difratômetro de raios X (DRX). b) Foto do DRX utilizado.

Fonte: a) Referência [59]. b) Autoria própria.

## 5.8 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO

O tempo de vida do estado excitado é definido como o tempo em que uma molécula ou íon passa do estado excitado para um nível inferior, ou o estado fundamental. Geralmente, os tempos de vida na fluorescência são da ordem de 10 ns [2]. Para essas medidas, foi utilizado o método de *Time-correlated single-photon counting* (TCSPC), que utiliza um nano-LED pulsado, e através dele é possível determinar a quantidade de fótons em cada janela temporal. O esquema de funcionamento está na Figura 27.

Antes de realizar as medidas é utilizado um material que possui o menor tempo de vida possível, que servirá para parâmetro para as amostras, que pode ser o sulfato de boro, por exemplo. O tempo de vida observado é a diferença entre o momento da excitação, em relação ao momento em que o material emitiu o fóton. Portanto, a cada excitação realizada pelo nano-LED é detectado apenas um fóton, as distribuições das contagens dos fótons são observadas e armazenadas em um histograma, onde o eixo x representa a diferença de tempo, e o eixo y o número de fótons detectado em cada diferença de tempo [60].

Uma das abordagens de se calcular o tempo de vida médio é o de utilizar a seguinte equação:

$$\langle \tau \rangle = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad (\text{equação 4})$$

Onde  $\tau$  é o tempo de vida médio,  $I(t)$  é a intensidade em função do tempo, e  $t$  é o tempo, sendo  $I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ , e  $I_0$  é a intensidade inicial.

As curvas do tempo de vida foram obtidas utilizando um nano-LED pulsado como fonte de excitação. Ele foi acoplado ao equipamento onde foi coletado o espectro de fotoluminescência, utilizando um comprimento de onda de 340 nm. O pico da emissão observada foi de 400 nm. O detector utilizado foi o PPD, que possui uma sensibilidade maior que o PMT.

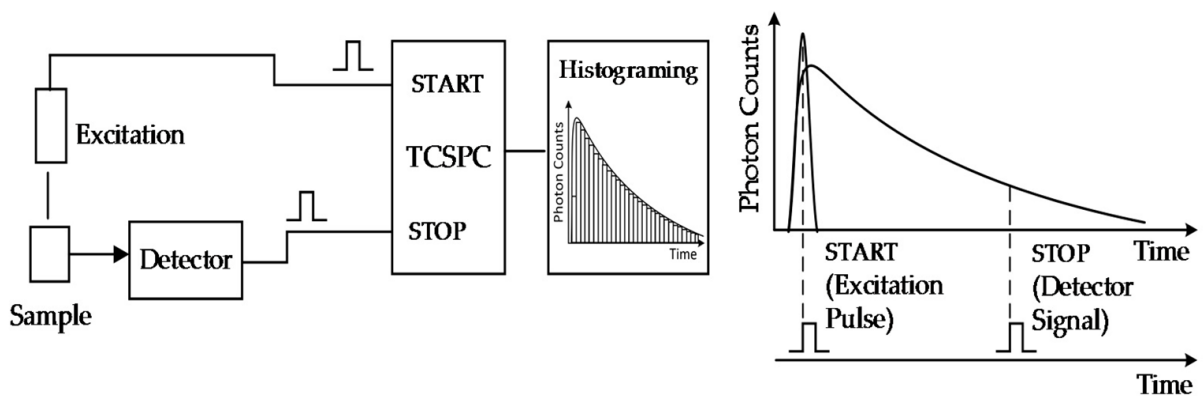


Figura 27: Esquema do processo para coleta do sinal para determinação do tempo de vida do estado excitado.

Fonte: Referência [61]

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 FILMES ESPESSOS

#### 6.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Na Figura 28a temos o filme espesso com 5% de AMPYZCAD. É possível ver que o filme possui algumas pequenas partículas, e que também tem uma aparência transparente, o que é confirmado posteriormente pelos valores de transmitância. Já na Figura 28b, é possível perceber uma estrutura mais opaca, e são visíveis linhas no material. Nessa imagem não é possível visualizar as partículas de AMPYZCAD.

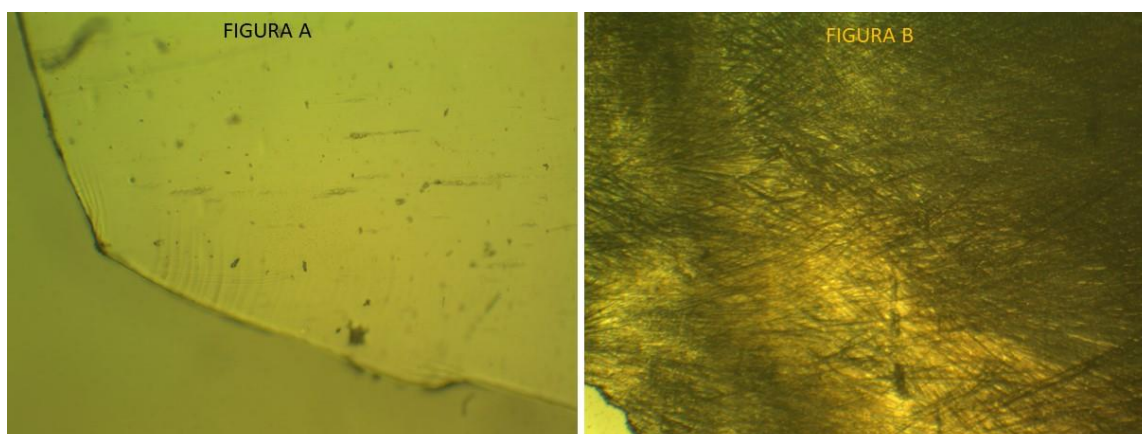


Figura 28: Imagem de microscopia óptica do filme espesso contendo PMMA e AMPYZCAD.

a) Amostra com 5% de AMPYZCAD b) Amostra com 20% de AMPYZCAD.

#### 6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 29 apresentamos as imagens capturadas pelo equipamento que realiza as medidas de MEV. Todas essas são imagens que foram feitas na transversal, onde era possível verificar a espessura dos filmes espessos. É possível observar que, em menores concentrações, o filme é bastante plano e uniforme, mas conforme aumentou-se a concentração de AMPYZCAD, fica perceptível estruturas mais irregulares e com pequenos buracos no material.

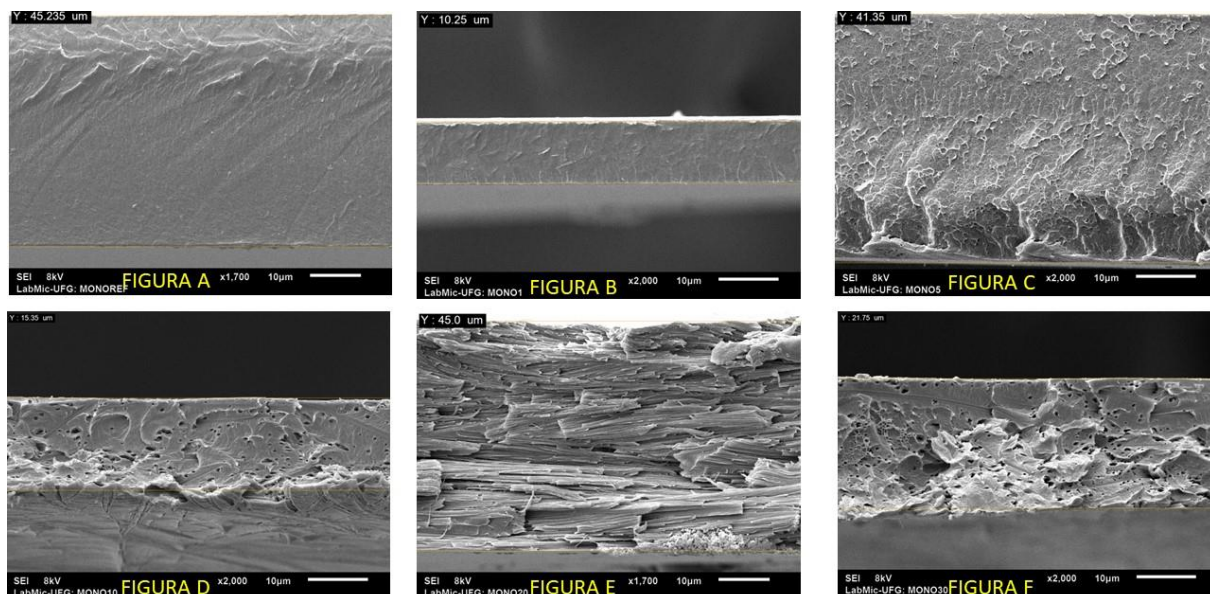


Figura 29: Imagem transversal dos filmes espessos. a) Amostra apenas com PMMA. b) Amostra com 1% de AMPYZCAD. c) Amostra com 5 % de AMPYZCAD. d) Amostra com 10% de AMPYZCAD. e) Amostra com 20% de AMPYZCAD. f) Amostra com 30% de AMPYZCAD.

Na Tabela 6 são apresentados todos os valores de espessura dos filmes espessos, conforme foi medido com auxílio do microscópio eletrônico de varredura. É possível perceber que ocorreu uma variação de aproximadamente 34,8  $\mu\text{m}$  entre o filme mais espesso e o outro mais fino. Isso se deve por conta da diferença entre o tamanho dos Beckers em que houve a deposição, e a diferença da solução que foi despejada no Becker. Também deve ser levada em consideração a diferença de altura entre a borda e o centro do Becker, que causa uma diferença na altura dos filmes.

FILMES ESPESSOS	ESPESSURA ( $\mu\text{m}$ )
MONOREF	45,2
MONO1	10,3
MONO5	41,4
MONO10	15,4
MONO20	45,0
MONO30	21,8

Tabela 6: Medidas das espessuras dos filmes espessos.

Na Figura 30 são apresentadas imagens das superfícies do material. No mono10, Figura 30a, é possível perceber regiões com maior concentração de AMPYZCAD, e regiões onde se observa uma homogeneidade maior, possivelmente sem a presença de AMPYZCAD. Na Figura 30b, que é a amostra mono30, é possível visualizar regiões mais onduladas e com mais deformidades. Nessa amostra também é possível perceber que o AMPYZCAD se misturou completamente com o PMMA.

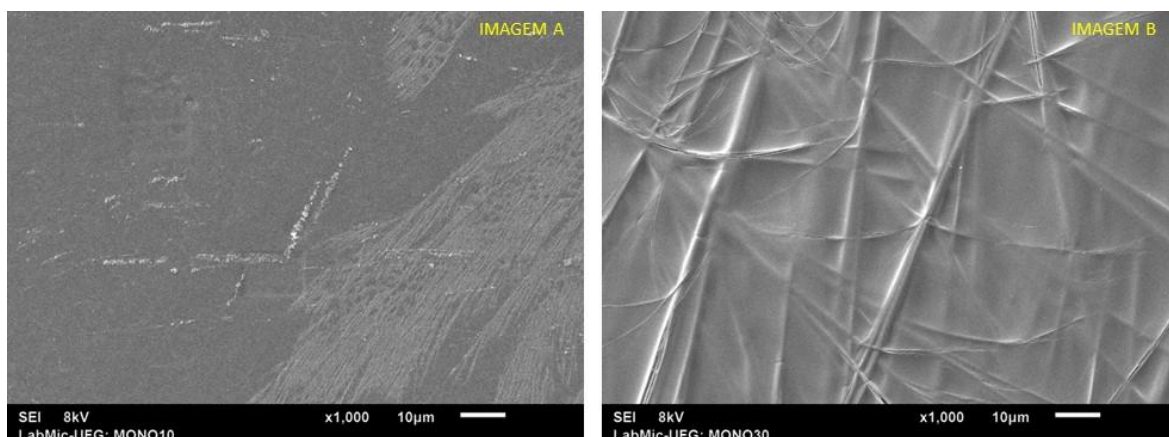


Figura 30: Imagem da superfície do filme espesso. a) Filme 10% de AMPYZCAD. b) Filme 30% de AMPYZCAD.

### 6.1.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA AO INFRAVERMELHO

Na Figura 31, apresenta-se os valores de transmitância dos filmes espessos, coletados na faixa de 190 nm a 1400 nm. É possível perceber que na região de 400 nm, a maior transmitância é da amostra com 1% de AMPYZCAD, com uma transmitância de aproximadamente 90%. Depois, temos a referência, que é composta apenas pelo polímero, com uma transmitância de aproximadamente 86%. Em seguida, temos a amostra com 5% de AMPYZCAD, com uma transmitância de aproximadamente 84%.

Além disso, as amostras de filmes espessos com maior massa de AMPYZCAD se mostraram mais opacas, já que a amostra de 10% apresentou uma transmitância de aproximadamente 15% na região de 400 nm. Em torno de 330 nm, observa-se uma banda de absorção que deve ser do AMPYZCAD. As amostras com 20% e 30% de AMPYZCAD apresentaram uma transmitância

de aproximadamente 4%, na mesma região. De um modo geral, a amostra com 1% em massa de AMPYCAD possui uma boa transmitância na região do visível, e é adequada para uma futura aplicação que requeira alta transparência, acima de 400 nm.

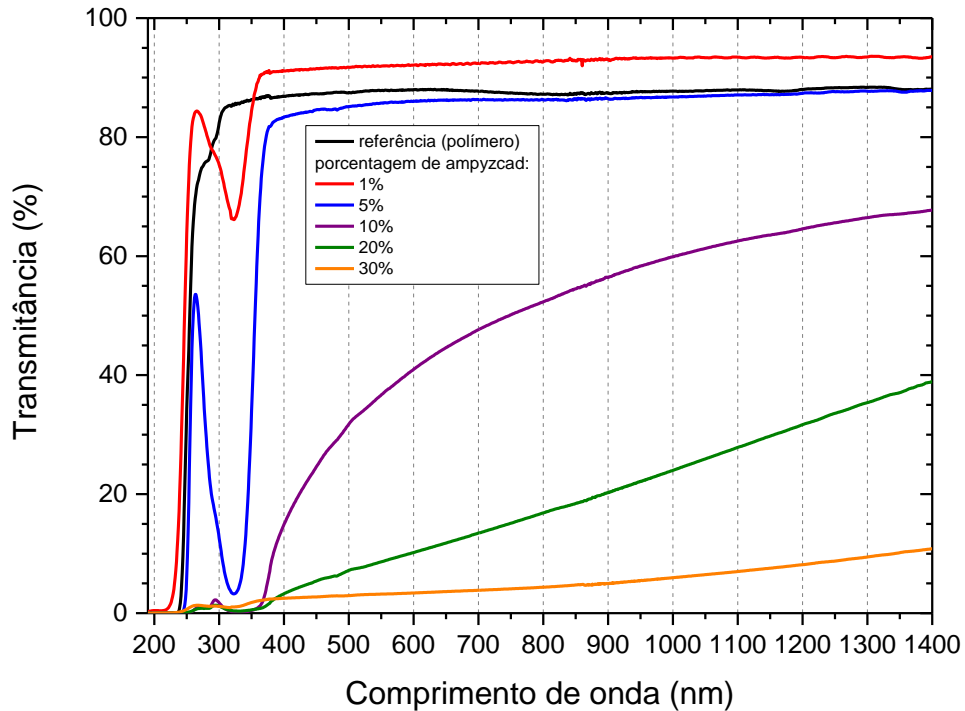


Figura 31: Espectros de transmissão dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYCAD.

É possível também determinar os valores de absorbância do material, a partir dos valores de transmitância, para isso é utilizada a relação apresentada na equação 5:

$$A = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{equação 5})$$

Onde A é a absorbância, e T é a transmitância do material. Então, na figura 32, é possível verificar os valores de absorbância calculados dos materiais.

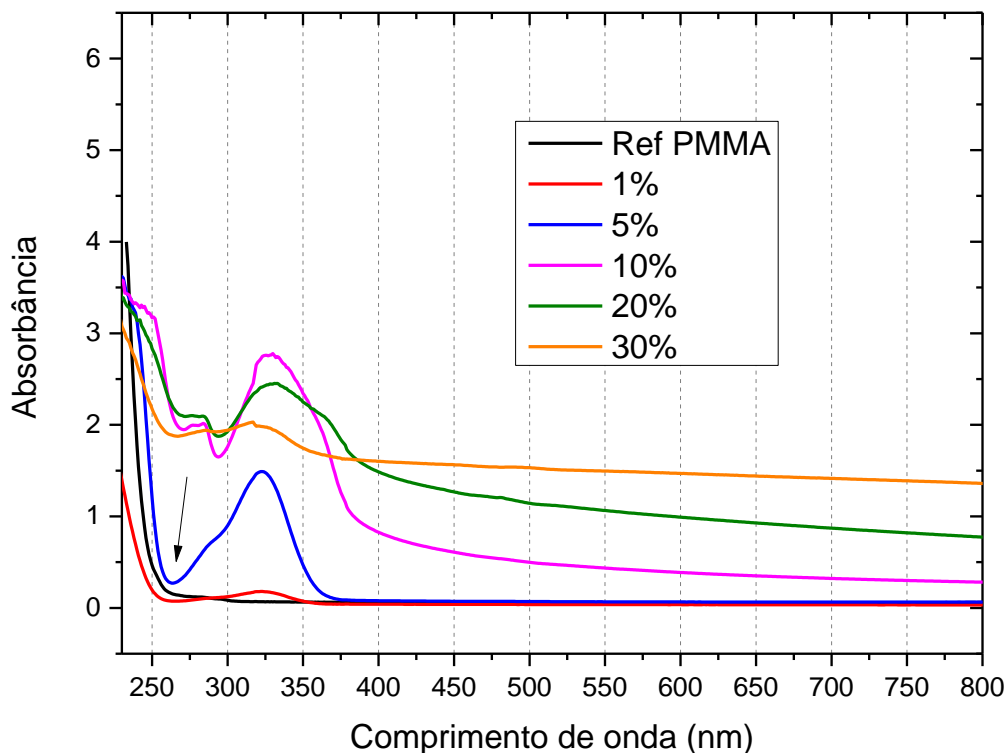


Figura 32: Espectros de absorvância dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYZCAD.

É possível verificar nos espectros (Figura 32) uma região onde as concentrações de referência, 1% e 5% possuem um ponto onde passam a absorver na região do ultravioleta, essa região é chamada de borda de absorção [62], representada na Figura 32 por uma seta. Através da equação 6, é possível determinar o valor do gap óptico, ou seja, a diferença entre a região de HOMO e LUMO do material [2].

$$\lambda_0 = \frac{h.c}{\Delta E} \quad (\text{equação 6})$$

Onde a constante de Planck ( $h$ ) tem valor aproximado de  $4,13566 \times 10^{-15}$  eV.s, a velocidade da luz ( $c$ ), é de aproximadamente  $3 \times 10^8$  m/s, e que a borda de absorção das três amostras é de aproximadamente 260 nm, o valor do gap óptico é de aproximadamente 4,7 eV.

#### 6.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Foram feitas análises no espectrofluorímetro para verificar os espectros de excitação e de emissão dos materiais. Para isso, em primeiro lugar, foram realizadas análises dos filmes espessos. Eles foram excitados, inicialmente, em 365 nm e 324 nm, para avaliar o quanto os materiais emitiam. O pico de emissão do material foi em torno de 400 nm. Os parâmetros do equipamento para fazer as medidas foram os seguintes:

Na Figura 33, temos as amostras de filmes espessos ordenadas em relação as concentrações de AMPYZCAD, emitindo luz a partir de uma fonte de excitação de 365 nm.



Figura 33: Filmes espessos expostos a uma luz ultravioleta de comprimento de onda de 365 nm.

A análise dos filmes espessos foi feita a partir da excitação do material em 365 nm, como mostrado na Figura 34a. Desse modo, foi possível verificar um pico de emissão de aproximadamente 400 nm. Também foi possível verificar que a amostra contendo 10% de AMPYZCAD foi a que emitiu maior intensidade, e a amostra monoref, que é a amostra que só contém o PMMA, sem AMPYZCAD, não emitiu em nenhum comprimento de onda utilizado. Na Figura 34b, a seguir, é possível ver os espectros dos materiais sob excitação em 324 nm, e, novamente, o material que possui a maior intensidade de emissão é o filme espesso com 10% de AMPYZCAD.

O material de referência não tem nenhum tipo de emissão em nenhum comprimento de onda. Nesse sentido, é possível observar que, com a excitação de 324 nm, a emissão chegou a uma escala de sinal de  $10^8$  contagens e com excitação de 365 nm a escala foi de  $10^7$  contagens. Também é possível perceber um pequeno deslocamento do pico de emissão, na excitação em 324 nm apresenta um pico em 380 nm, já na excitação em 365 nm é possível observar emissão mais centradas em 400 nm, isso se deve a uma maior energia de excitação, que por consequência também apresenta maior energia de emissão.

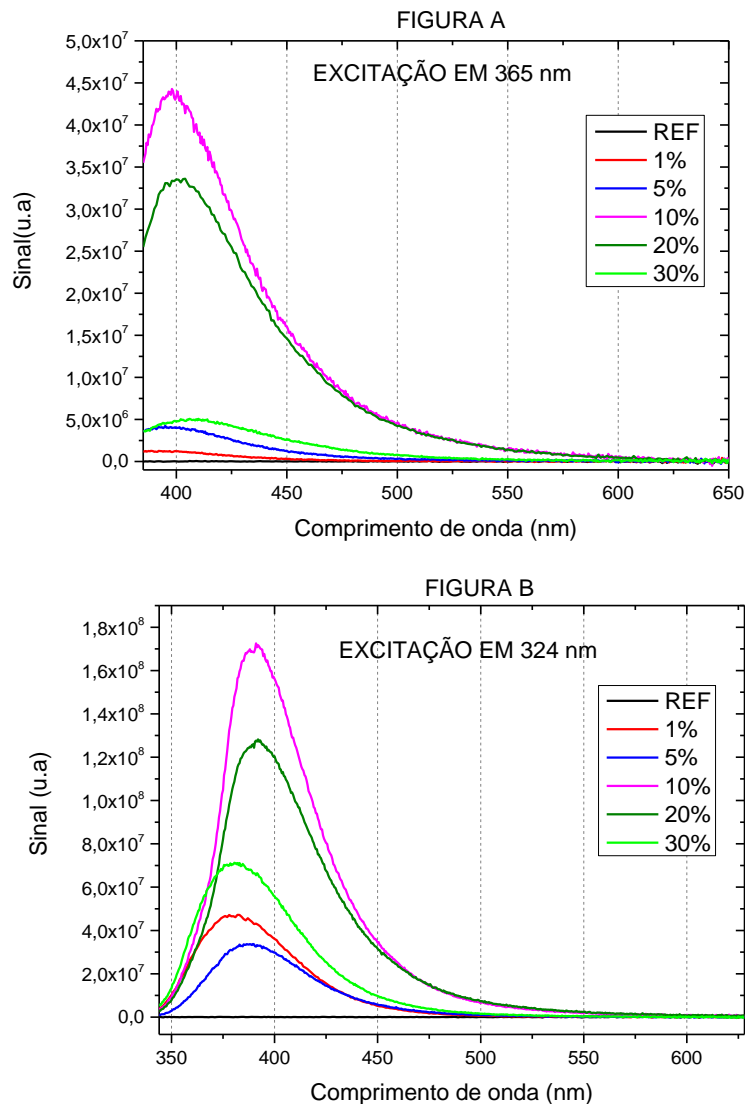


Figura 34: Espectros de emissão dos filmes espessos com diferentes concentrações. a) Excitação em 365 nm. b) Excitação em 324 nm.

Posteriormente, foi medido o espectro de excitação do material para a emissão em 397 nm, mas as escalas foram alteradas para 290 nm a 377 nm. Então, o mesmo procedimento foi realizado

para os filmes espessos. As amostras são: Filmes espessos sem AMPYZCAD; filmes espessos 1%, 5%, 10%, 20% e 30% de AMPYZCAD.

A Figura 35 ilustra os espectros de excitação para uma emissão fixada em 397 nm. É verificado que, nessa situação, a amostra com 20% de AMPYZCAD possui uma emissão ligeiramente superior à da amostra com 10% de AMPYZCAD. Também é observado na Figura 36 que o pico de excitação da maioria das amostras ocorre em torno de 324 nm.

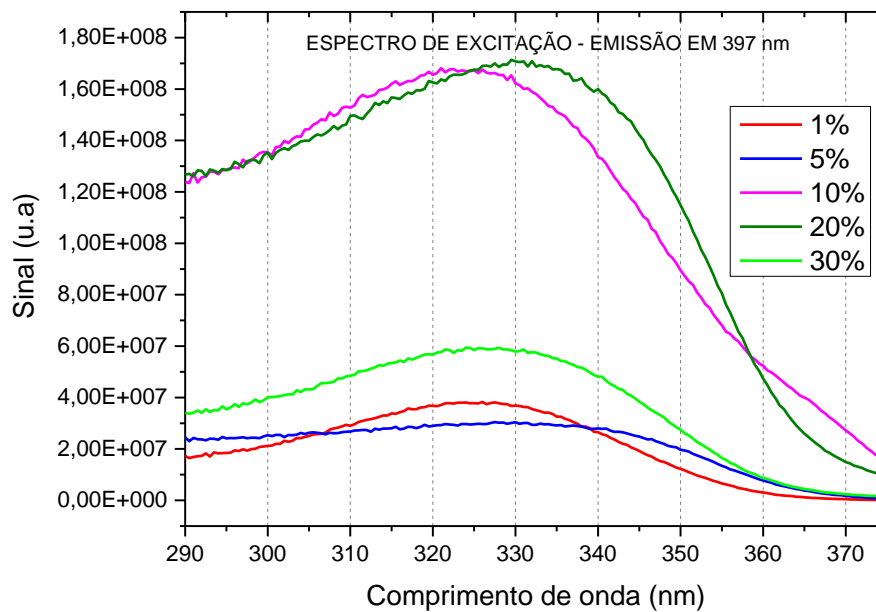


Figura 35: Espectros de excitação dos filmes espessos com diferentes concentrações de AMPYZCAD, monitorando a emissão em 397 nm.

### 6.1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 36, ilustramos os espectros Raman, que foram medidos no material contendo apenas PMMA para comparação com os materiais compósitos PMMA + AMPYZCAD em diferentes concentrações. Foram analisados os filmes espessos em todas as suas concentrações, e foram comparados os picos que estavam contidos em todas as amostras. Através da análise, foi possível perceber 9 modos Raman do PMMA puro, na faixa de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

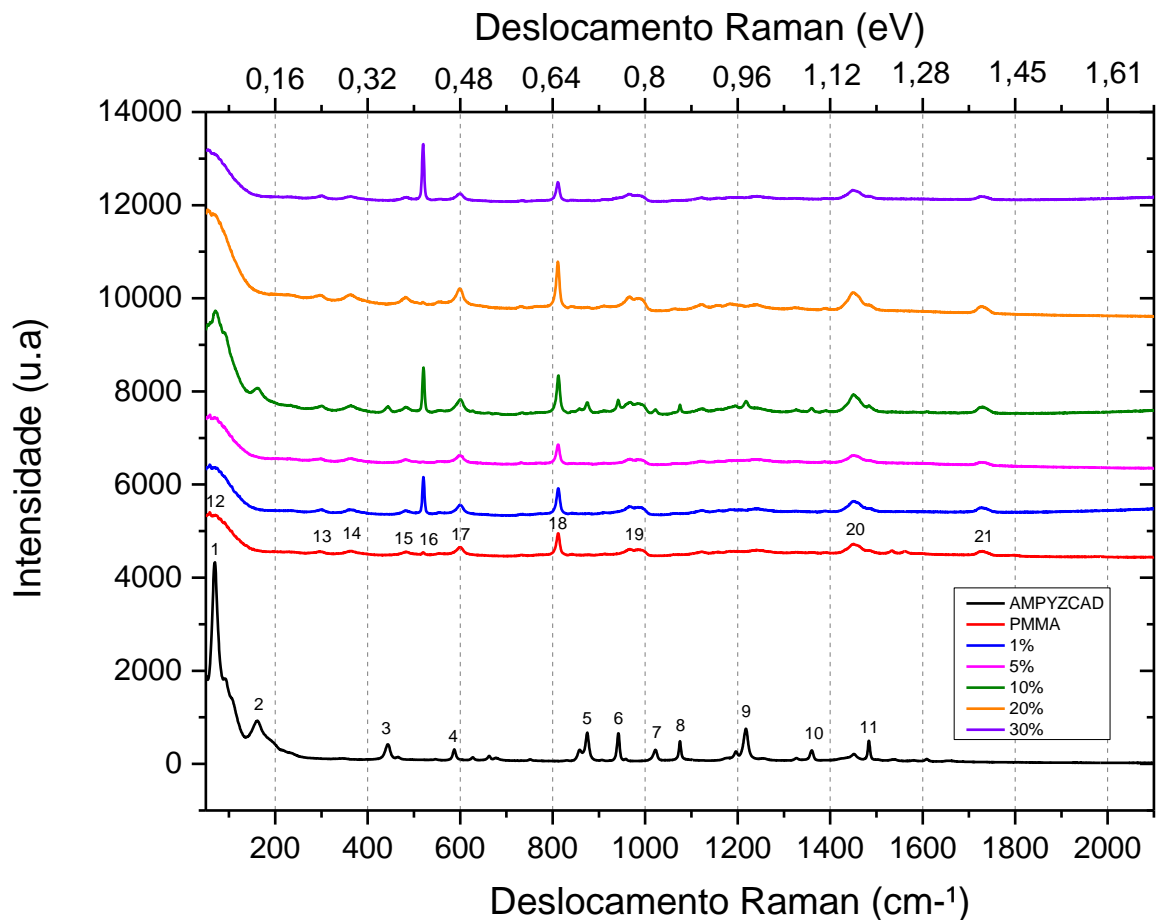


Figura 36: Espectros Raman do PMMA puro e das amostras contendo PMMA e diferentes concentrações de AMPYZCAD.

São observados 11 picos na amostra de AMPYZCAD, que só foram melhor observados na amostra mono10. Isso pode ter acontecido pelo fato de a região analisada ser a região com maior concentração de AMPYZCAD – que não se misturou com o PMMA. Os picos nas amostras de mono1, mono10 e mono 30 na região dos  $520\text{ cm}^{-1}$ , são causados pelo porta amostra de silício.

Analisando o deslocamento obtido do AMPYZCAD, é possível comparar com análise realizada no trabalho [63], que apresenta o pico 9 como sendo o estiramento da ligação  $\text{NH}_2$ , do grupo amino presente na amostra. O pico 5 é referente ao modo de vibração do anel, e o pico 10 referente as ligações de hidrogênio.

Na literatura, [31] encontramos alguns picos referentes ao PMMA, que estão listados na Tabela 7 – e comparados com os valores que foram medidos nas nossas amostras. Nas medidas feitas pelos pesquisadores do artigo [31], o comprimento de onda utilizado do laser foi de 532 nm.

Em nosso trabalho, utilizamos um comprimento de 785 nm. Essa diferença do comprimento de onda do laser de excitação não deve afetar a posição dos picos do deslocamento Raman. O intervalo medido no nosso trabalho foi de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , já no artigo, [45] o intervalo medido foi menor, de 400 a 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Conseqüentemente, temos 3 bandas medidas que não foram reportadas no artigo [45], que são as bandas centradas em 57,5, 295,8 e 362,7  $\text{cm}^{-1}$ .

Espectro Raman no presente trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Posições dos picos Raman no artigo ( $\text{cm}^{-1}$ ) [45]
599	602
812	853
966	999
1450	1460
1729	1736
2950	2957

Tabela 7: Comparação entre os resultados medidos em nosso trabalho com os encontrados na literatura.

Ainda segundo o artigo [45], a banda na região de 2957  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com as ligações de C-H, e a região de 1460  $\text{cm}^{-1}$  é referente as ligações de C-H, das ligações O-CH<sub>3</sub>. Ainda pela referência [8], a região de 599  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento da ligação C-C, na região de 811  $\text{cm}^{-1}$  o balanço de CH<sub>3</sub>, e em 966  $\text{cm}^{-1}$  seria o estiramento da ligação C-O. As diferenças entre os valores encontrados na literatura e os valores obtidos no trabalho podem acontecer devido a diferenças em parâmetros de equipamentos diferentes, e também por conta da geometria do material que está sendo analisado.

### 6.1.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados da difração de raios X são apresentados na Figura 37. Foram analisados todos os filmes espessos depositados, além do AMPYZCAD puro, e do filme contendo apenas o PMMA. Na amostra do filme com PMMA, é possível ver um halo largo na região dos 13°, que é referente a parte amorfa do PMMA. O mesmo é observado nas amostras de 1% e 5%. Já na amostra de

10%, aparecem os picos referentes ao AMPYZCAD cristalino, e não fica tão visível o halo da parte amorfa do PMMA, mas ele está presente. Essas diferenças – provavelmente – acontecem por causa da preparação da amostra e análise em um dos lados dos filmes, que podem ter maior ou menor concentração de AMPYZCAD. Uma outra hipótese, é a de que o feixe de Raios X tenha interagido com uma região com mais AMPYZCAD, e nas amostras de 20% e 30% a matriz polimérica está presente em toda a estrutura.

Através da ficha catalográfica do material, armazenada pela CCDC (*Cambridge Crystallographic data center*), com número 1884658, foi obtido o arquivo .cif do material, que contém informações e dados sobre a estrutura. Foi obtido então o arquivo .cif, e com auxílio do programa de computador Vesta, foi possível obter os índices de Miller do material, que são os número que representam os planos dos átomos que foram detectados. Os picos foram identificados com os ângulos: 8,1°, 12,5°, 16,2°, 17,0° e 24,0°, e seus respectivos índices de Miller estão descritos na Figura 37, no difratograma correspondente ao AMPYZCAD.

Já nas amostras de 20% e 30%, é possível verificar a parte amorfa do PMMA e também a parte cristalina do AMPYZCAD. A parte amorfa do PMMA é mais intensa e evidente na amostra de 30% do que na amostra de 20%, e isso também é evidenciado pelo fato de que a emissão fotoluminescente da amostra de 20% é maior do que a amostra de 30%.

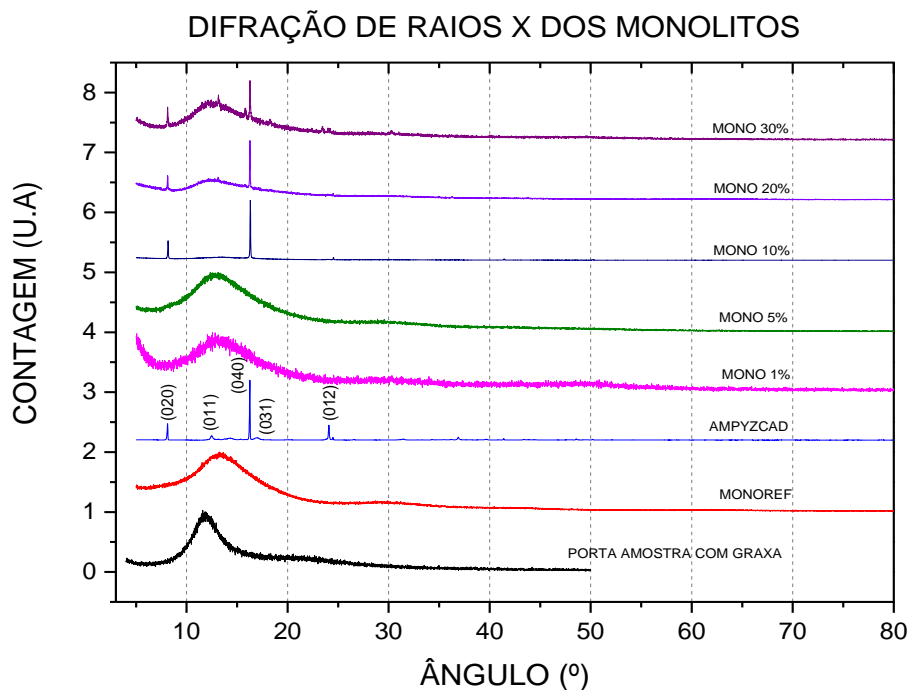


Figura 37: Resultado da difração de raios X nas amostras dos filmes espessos.

### 6.1.7 TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO

Na Figura 38a, estão ilustradas as curvas de decaimento fotoluminescente dos compósitos de PMMA + AMPYZCAD, sob excitação em 340 nm, utilizando o nanoLED e detecção do decaimento temporal da emissão em 400 nm. Na Figura 38b é apresentado o gráfico na escala logarítmica, aplicando o Ln na razão de intensidade entre  $I(t)$  e  $I_0$ , e através desse gráfico é possível perceber que temos um função biexponencial, já que é possível perceber segmentos que não são retos, necessitando assim que um ajuste biexponencial. Esse ajuste foi feito através do programa Origin, e os gráficos detalhados desses ajustes (fittings) biexponenciais, estão apresentados no apêndice A3 dessa dissertação.

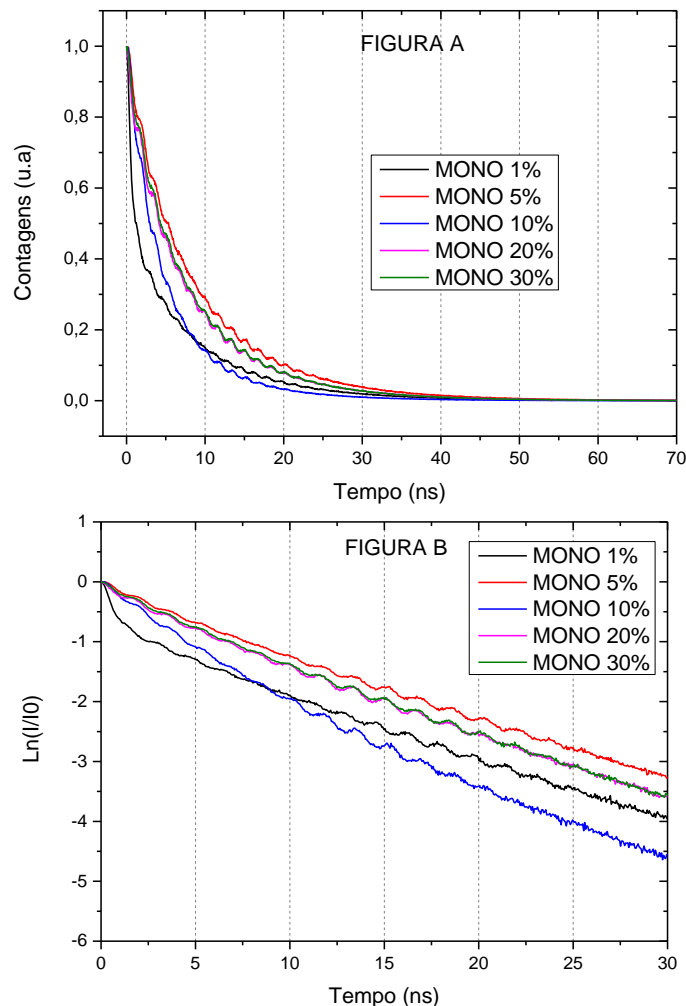


Figura 38: Decaimento temporal da emissão em 400 nm, sob excitação em 340 nm, das amostras de filmes espessos contendo diferentes concentrações de AMPYZCAD. a) Representação dos dados normalizados. b) Representação do tempo de vida em escala logarítmica.

Utilizando a equação 4 (que está descrita no capítulo 4.6), referente ao tempo de vida, os cálculos foram feitos – com auxílio do programa “Origin”, que faz análises gráficas. Através da ferramenta de integral presente no programa, foi possível calcular as integrais das curvas normalizadas, que permitem determinar o tempo de vida médio da emissão fotoluminescente das amostras.

Na Tabela 8, segunda coluna estão os valores encontrados do tempo de vida de cada amostra, utilizando a equação 4. Os valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , foram obtidos através dos fittings realizados através do programa Origin. Foram realizados esses ajustes considerando curvas biexponenciais, já que o tempo de vida menor se refere ao sinal do próprio nanoLED de excitação, e o tempo de vida maior é o tempo de vida do material em estudo. Os parâmetros  $I_1$  e  $I_2$  são parâmetros de proporção de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  gerados pelo fitting calculado pelo Origin, e o  $R^2$  se refere um dado estatístico que mostra a qualidade entre os dados observados em relação aos dados calculados, o ideal é 1,0000.

Identificação da amostra	Tempo de vida ( $\pm 0,5$ ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	Parâmetros $I_1$ e $I_2$	Adj. $R^2$
Mono 1%	4,6	$8,47 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,01$	0,47 e 0,58	0,9989
Mono 5%	8,3	$10,14 \pm 0,03$	$3,28 \pm 0,05$	0,72 e 0,28	0,9995
Mono 10%	5,1	$8,07 \pm 0,08$	$3,18 \pm 0,03$	0,38 e 0,64	0,9992
Mono 20%	7,1	$9,25 \pm 0,05$	$3,04 \pm 0,06$	0,67 e 0,29	0,9990
Mono 30%	7,3	$9,26 \pm 0,04$	$3,26 \pm 0,05$	0,68 e 0,31	0,9995

Tabela 8: Tempo de vida médio da emissão em 400 nm e os determinados pelos ajustes biexponenciais, das diferentes amostras de filmes espessos.

Os tempos de vida das amostras de 10% e 1%, são menores que os outros, e foi a amostra de 10% que emitiu com maior intensidade. Os tempos de vida das amostras de 20% e 30% foram bastante parecidos, portanto, nessa concentração, a quantidade de AMPYZCAD não influencia na intensidade de emissão do material, tendo como valor mais eficaz os 10% de AMPYZCAD.

### 6.1.8 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nas medidas de emissão e excitação dos filmes espessos, foi possível observar que a amostra de referência não emitiu radiação, o que já era esperado, já que essa amostra não possui AMPYZCAD. Conforme a concentração foi aumentando de 1%, 5% e 10% a emissão fotoluminescente aumentou, e conforme a concentração de AMPYZCAD foi aumentando ainda mais no material, esse valor de emissão começou a decair. Isso pode ter acontecido por conta de um fenômeno denominado efeito de filtro interno, que ocorre pelo material ter uma alta absorvância na região do ultravioleta, portanto, consegue absorver grande parte da radiação. Então, em altas concentrações a radiação emitida é absorvida antes de chegar no detector, e mesmo a radiação que incide no material tende a ser absorvida antes de sofrer o processo de fluorescência [64].

Nas imagens de microscopia foi possível observar que os filmes espessos com 1%, 5% e 10%, possuem regiões em que o AMPYZCAD estava bem localizado no material de forma separada, já nas amostras de 20% e 30% o AMPYZCAD se misturou bem ao polímero formando um material mais homogêneo, não sendo possível a identificação do AMPYZCAD separado da matriz. Nessas amostras de 20% e 30% é possível perceber nas imagens a formação de fibras, portanto a quantidade elevada de AMPYZCAD fez com que o polímero modificasse a estrutura, formando assim um compósito com fibras contínuas e alinhadas. Essa formação de fibras e poros pode ter acontecido, por conta da interação entre as macromoléculas do polímero, e a adição de dois polímeros diferentes afetarem o grau de cristalinidade e uniformidade do filme espesso.

A transmitância e absorvância que foram medidas e calculadas, respectivamente, nesse material, também variou muito com o aumento da concentração de AMPYZCAD. Os valores observados nas amostras de referência, mono1% e mono5% na região de 400 nm, tiveram valores acima de 80% de transmitância, já as amostras com 10% ou mais de AMPYZCAD apresentaram transmitância abaixo de 20%. Mostrando que na região do limiar entre ultravioleta e visível essas amostras variaram bastante sua transmitância, e isso também era perceptível visualmente nas amostras, onde amostras mais concentradas eram de fato mais opacas.

Em relação ao tempo de vida, a amostra com 1% de AMPYZCAD apresentou um tempo de vida menor que as outras amostras. Isso pode ter acontecido por algum fragmento da amostra escolhido no momento da medida, ser uma região onde as partículas de AMPYZCAD ficaram mais aglomeradas, que são as regiões mais próximas das paredes do Becker que são ligeiramente mais fundas, se comparado ao centro do Becker. Era de se esperar que nessa concentração o tempo de vida fosse maior que todos os outros, e não foi isso que foi medido pelo equipamento.

O tempo de vida da amostra mono5 foi a que teve o menor tempo de vida, já era esperado por ter menos AMPYZCAD em sua composição. As amostras de mono20 e mono30 tiveram tempo de vida bastante parecido, e a amostra mono10 teve o segundo menor tempo de vida, e isso se deve a sua emissão ser maior se comparado as outras amostras. Os tempos de vida obtidos através equação 4, e os tempos de vida obtidos pelos fittings, foram praticamente os mesmos (variaram entre 8,07 ns e 10,14 ns), mostrando que ambas as metodologias são válidas para esse caso.

## 6.2 FILMES FINOS

### 6.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Na Figura 39a é possível ver imagens do filme fino depositado por *dip-coating* contendo 20 camadas da solução que contém PMMA e AMPYZCAD. Também é possível perceber na imagem algumas divisões que são mais espessas que outras, e que indicam onde uma camada está sobreposta à outra. Na Figura 39b é possível visualizar pequenas partículas que são oriundas do AMPYZCAD, e uma linha que é a divisão entre o filme fino com uma camada depositado e o substrato.

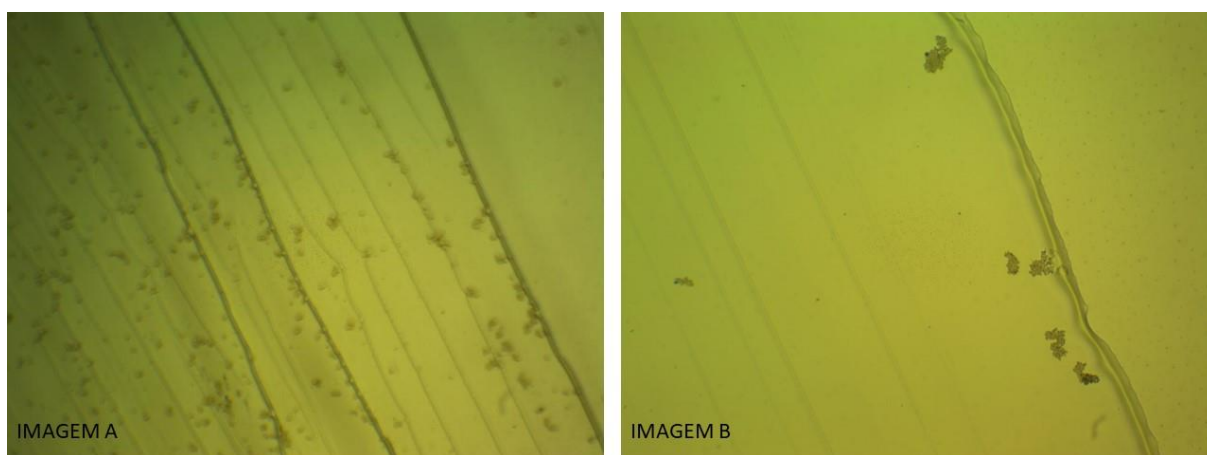


Figura 39: Imagem dos filmes finos. a) Filme com 10% de AMPYZCAD, 20 camadas. b) Filme fino com 10% de AMPYZCAD, 1 camada.

### 6.2.2 PERFILÔMETRO

Para realizar as medidas no perfilômetro, foi utilizado um bisturi cirúrgico para fazer um risco no filme, e assim verificar o tamanho do “degrau” feito pelo bisturi, para se verificar a espessura aproximada dos filmes. Também, com o mesmo equipamento, foi possível ter as medidas de rugosidade dos filmes para fazer a verificação da uniformidade dos filmes em determinadas regiões.

Nas medidas do perfilômetro, foi possível obter dados da espessura e da rugosidade dos filmes finos que foram depositados. A seguir, é possível observar a Tabela 9 com esses valores:

<b>NOME DOS FILMES</b>	<b>ESPESSURA (nm)</b>	<b>RUGOSIDADE (nm)</b>
FILMEREf	26,0 ± 0,3	0,48 ± 0,05
FILME1	39,4 ± 0,8	0,19 ± 0,04
FILME5	31,5 ± 1,9	0,23 ± 0,02
FILME10	21,5 ± 3,4	0,09 ± 0,02
FILME20	12,3 ± 1,5	0,06 ± 0,02
FILME30	26,5 ± 0,6	0,50 ± 0,16
FILME10.1x	21,5 ± 3,4	0,09 ± 0,02
FILME10.5x	40,4 ± 0,8	0,08 ± 0,01
FILME10.10x	53,1 ± 2,7	0,13 ± 0,01
FILME10.20x	122,9 ± 2,3	0,44 ± 0,08

Tabela 9: Valores de espessura e rugosidade dos filmes finos.

Os filmes com apenas uma camada ficaram com espessuras na casa dos 20 a 30 nm. Alguns filmes variaram um pouco esse valor, e uma explicação para isso seria o fato do bisturi utilizado para fazer as marcas nos filmes não ter alcançado o substrato no filme20. Uma outra hipótese, é a quantidade de material que ficou presa ao substrato – seja maior ou menor, dependendo da viscosidade da solução utilizada, e o tempo de permanência na solução – ser ligeiramente diferente de um filme para outro.

É interessante observar que, nos filmes com um maior número de camadas, também foi observado uma espessura maior, o que já era esperado. No filme com 20 camadas depositadas verificou-se uma maior espessura. A rugosidade observada nos filmes ficou próxima da região dos 0,10 nm em sua grande maioria.

O filme30 teve uma maior rugosidade observada, por causa das várias micropartículas de AMPYZCAD que estavam presentes no filme – a mesma explicação para a grande rugosidade observada no filme10.20x. Já o filmeref, que não deveria ter uma rugosidade tão alta, pode ter o seu valor de rugosidade influenciado pela região observada, sendo analisada uma região maior que nas outras amostras, o que explicaria esse valor obtido na rugosidade.

### 6.2.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO

Em primeiro lugar, foram feitas as medidas de transmitância dos filmes que possuem apenas uma camada, obtidos através da técnica de *dip-coating*. No substrato limpo (sem recobrimento com filme), a transmitância na região próxima a 400 nm é de aproximadamente 92%, e na mesma região a transmitância do filme com 30% de AMPYZCAD é um pouco menor que 91%, seguido do filme de 20% de AMPYZCAD, com uma transmitância de 91%.

Também é possível observar que as transmitâncias dos filmes com concentrações de 10% e 5% estão praticamente iguais, com um valor de ~91,2%. O filme com concentração de 1% de AMPYZCAD, e o filme apenas com PMMA, também possuem transmitância bastante parecidas, com um valor de aproximadamente 91,5% no comprimento de onda de 400 nm. Os resultados podem ser melhor observados na Figura 40.

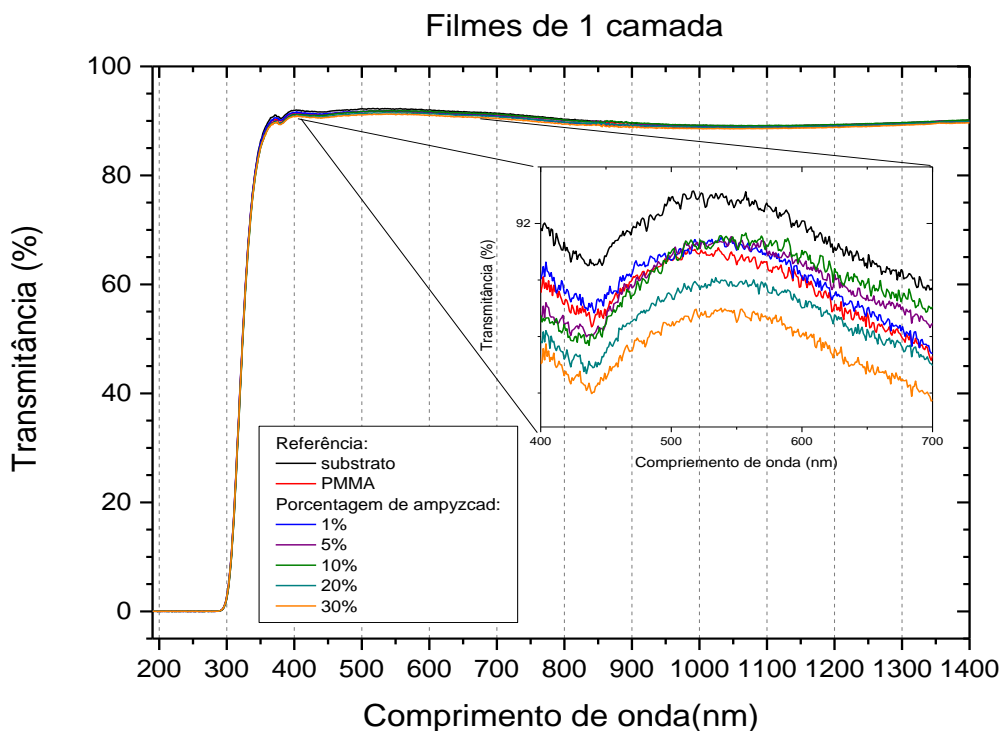


Figura 40: Espectros de transmissão dos filmes finos com apenas uma camada depositada, em diferentes concentrações de AMPYZCAD.

Nas medidas de transmitância dos filmes com várias camadas (Figura 41), os valores de transmitância tiveram uma variação de aproximadamente 8%. Para o filme com 10% de AMPYZCAD, a transmitância foi de aproximadamente 91,2%. Para um filme contendo 5 camadas de filme, a transmitância foi de 91%. Para o filme com 10 camadas, a transmitância foi de 90%, e para o filme com 20 camadas, a transmitância foi reduzida para 88%. Mesmo com 20 camadas de material depositado sobre o substrato, o filme continuou com uma aparência transparente.

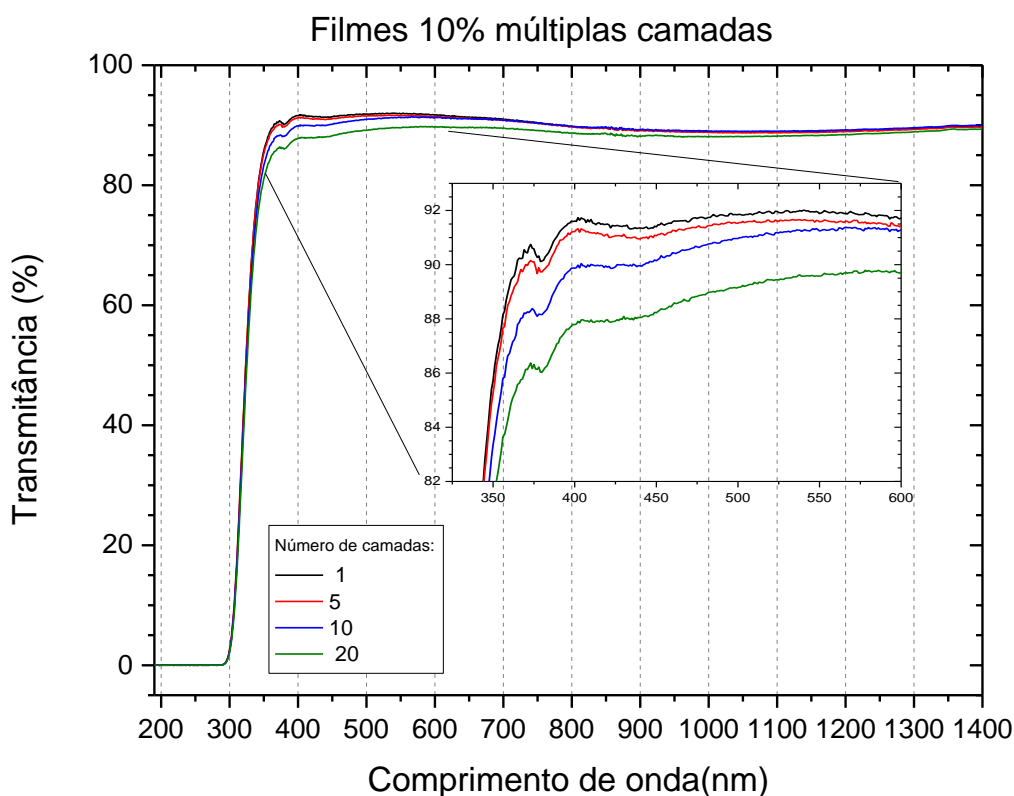


Figura 41: Espectros de transmissão dos filmes finos contendo 10% de AMPYZCAD com várias camadas.

#### 6.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Na Figura 42a, temos o espectro de emissão dos filmes excitados em 365nm, com os filmes posicionados na frente do porta amostra. Nessa situação, o filme com 10% de AMPYZCAD foi o filme que mostrou ter a maior intensidade de emissão. Essas medidas foram todas feitas com

um ângulo de 10° em relação à lâmpada que emite a radiação. Essa inclinação é feita para maximizar a emissão do filme, que estava ajustado no modo Front-Face (FF).

Também na Figura 42b apresentamos os espectros de emissão dos filmes depositados com diversas camadas (de 1 a 20). O filme que possui a maior intensidade de emissão é aquele com concentração de AMPYZCAD de 10%, e depositado com apenas uma camada. Isso significa que a quantidade de camadas dos filmes não interferiu de forma significativa na emissão da forma que era esperado, ou seja, não aumentou a emissão com o aumento da quantidade de camadas.

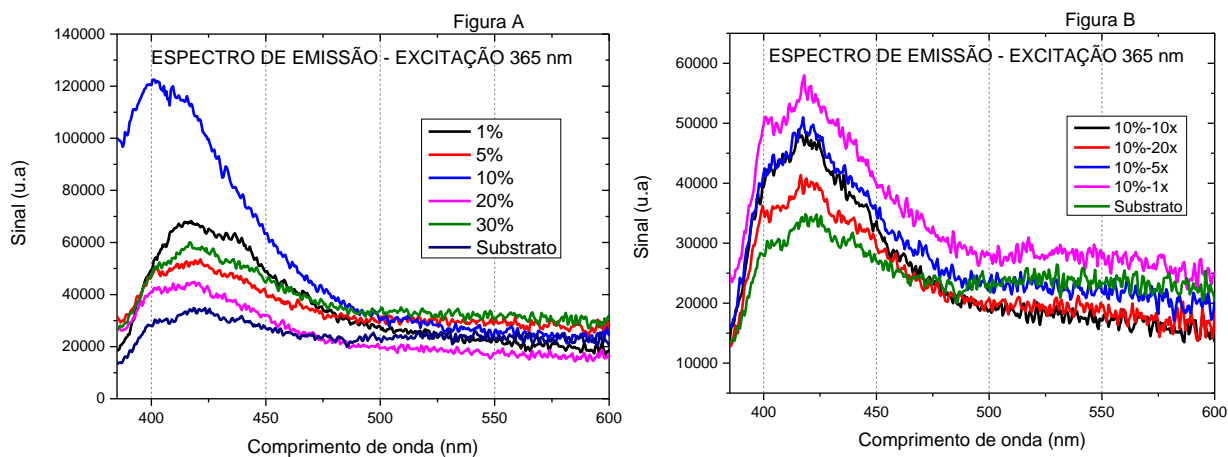


Figura 42: Espectro de emissão fotoluminescente sob excitação em 365nm. Filmes posicionados na parte da frente do suporte. a) Variando a concentração. b) Variando o número de camadas dos filmes.

Ilustramos na Figura 43a o espectro de excitação, monitorando a emissão em 422 nm dos filmes. Observa-se que o filme contendo 30% de AMPYZCAD possui a maior intensidade de emissão, se comparado ao filme de 10%. De fato, ao aumentar a concentração de AMPYZCAD, aumenta-se a intensidade de emissão em 422 nm, cujo pico de excitação está em torno de 324 nm.

Na Figura 43b, vemos os espectros de excitação para os filmes com diferentes quantidades de camadas. Nesses espectros de excitação, foi possível perceber que o filme com maior intensidade de emissão em 422 nm é o filme depositado com 10 camadas, e a menor intensidade observada foi a do próprio substrato.

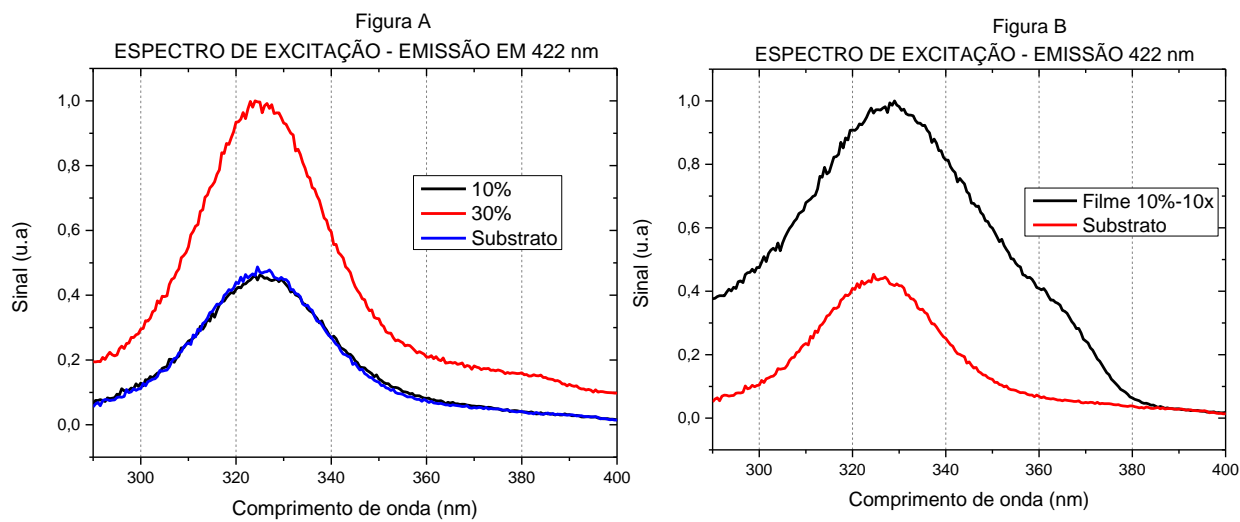


Figura 43: Espectro de excitação fotoluminescente monitorando a emissão em 422nm. Filmes posicionados na parte da frente do suporte. a) Variando a concentração. b) Variando o número de camadas dos filmes.

## 6.2.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nas imagens de microscopia óptica dos filmes finos, é possível observar pequenas partículas de AMPYZCAD espaçadas no material, e também visualizar as diferentes camadas de deposição dos filmes. Nos espectros de transmitância, ficou evidente a transparência dos filmes, em toda a região do visível, tendo um valor menor de transmitância abaixo de 350 nm, mas que essa diminuição da transmitância está relacionada diretamente ao substrato, e não aos filmes finos.

A transmitância teve um valor adequado nas regiões do espectro visível, mesmo nos filmes com maior quantidade de camadas, onde a transmitância teve uma variação de apenas 4%, e um filme ainda transparente apesar do grande número de camadas. A rugosidade dos filmes apresentou valores abaixo de 0,5 nm, mostrando uniformidade e planicidade nos filmes depositados.

Nos resultados dos espectros de emissão e excitação dos filmes finos, é possível perceber que o substrato também interage com a radiação nesses comprimentos de onda, e isso foi uma dificuldade encontrada para realizar as medidas. Foram feitos vários testes e medidas para se chegasse uma otimização do posicionamento e região de excitação das amostras, e esses foram os melhores resultados obtidos.

Foi possível perceber que os filmes com 10% de AMPYZCAD tiveram as maiores emissões, com a excitação em 365 nm, e a maior emissão para os números de camadas foi o de 1 camada. Nas deposições realizadas, se esperava que com a adição de camadas, a emissão também seria maior, mas não foi isso o observado nas medidas.

Os resultados dos filmes finos são bastante diferentes dos resultados encontrados nos filmes espessos, e são vários os motivos para que isso ocorra. Entre eles, está a espessura dos filmes finos em comparação aos filmes espessos, e a quantidade de AMPYZCAD que efetivamente fica agregado ao substrato, que é bem menor, se comparado aos filmes espessos.

## **6.3 RECOBRIMENTO DE LED'S ULTRAVIOLETA DO TIPO DIP**

### **6.3.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE**

Para medir a intensidade de emissão dos LED's comerciais, foi utilizado o espectrofluorímetro, para determinar o comprimento de onda de emissão. Os fios de alimentação da tensão passaram por orifícios na câmara de amostra do equipamento, e foi realizada a vedação destes orifícios por onde os fios passaram – para que não houvesse a entrada de luz do ambiente da sala – evitando assim uma potencial interferência nas medidas. As primeiras medidas foram coletadas para determinar a influência dos valores de tensão nas medidas. Os resultados estão apresentados no apêndice A1.

Na Figura 44a estão apresentadas as intensidades dos LED's revestidos com filmes, contendo diferentes concentrações de AMPYZCAD. O LED que apresentou a maior intensidade de emissão foi aquele revestido com filme contendo 30% de AMPYZCAD. Um LED com intensidade intermediária foi o estava revestido com filme contendo 20% de AMPYZCAD. O “LED 00” se refere a um LED comercial conforme recebido (que não passou por nenhum processo de deposição sobre sua superfície).

A Figura 44b, representa os valores da área abaixo do gráfico, que está representado na Figura 44a. Para determinação dessa área foi utilizado a ferramenta de integral do Origin e assim obter o valor da área total abaixo de cada gráfico. Portanto o valor final da área de cada gráfico está representado na região de 600 nm, foi feita uma soma dos vários comprimentos de onda.

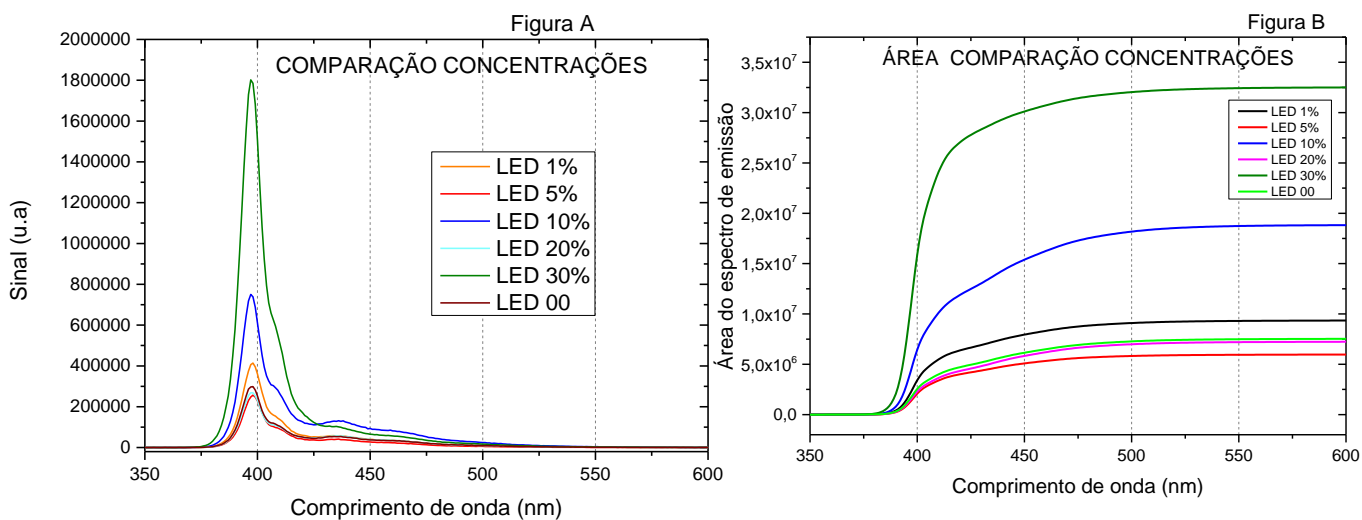


Figura 44: Espectros de emissão dos LED's revestidos com AMPYZCAD. a) Em diferentes concentrações. b) Área do gráfico.

Na Tabela 10, estão representadas algumas razões dos picos de intensidade observados, que são nas regiões de 397 nm; 437 nm; e 463 nm. A primeira razão é em relação a 397 e 437 nm, sendo o pico em 397 nm o mais intenso; e a razão 2 é em relação ao pico de 397 nm e 463 nm.

A Tabela 10 demonstra que a razão aumentou nos LEDs revestidos com AMPYZCAD em comparação com o LED00 (LED sem revestimento, de referência), mostrando que, pode ter ocorrido um aumento da emissão do conjunto, através da absorção da radiação ultravioleta pelo AMPYZCAD. As diferenças das razões entre as diferentes concentrações de AMPYZCAD podem estar relacionadas às inhomogeneidades da incorporação do AMPYZCAD na matriz de PMMA (já observadas nas imagens de microscopia), o que pode gerar inhomogeneidade espacial da emissão.

CONCENTRAÇÕES	RAZÃO1 (397 nm / 437 nm)	RAZÃO 2 (397 nm / 463 nm)
LED 00	5,5	9,0
LED 1%	7,2	12,0
LED 5%	6,4	11,7
LED 10%	5,9	9,5
LED 20%	4,8	8,2
LED 30%	18,1	33,2

Tabela 10: Razões nas amostras com diferentes concentrações.

Na Figura 45a temos os espectros de emissão dos LED's revestidos com diferentes quantidades de camadas. E a Figura 45b apresenta as áreas abaixo do gráfico.

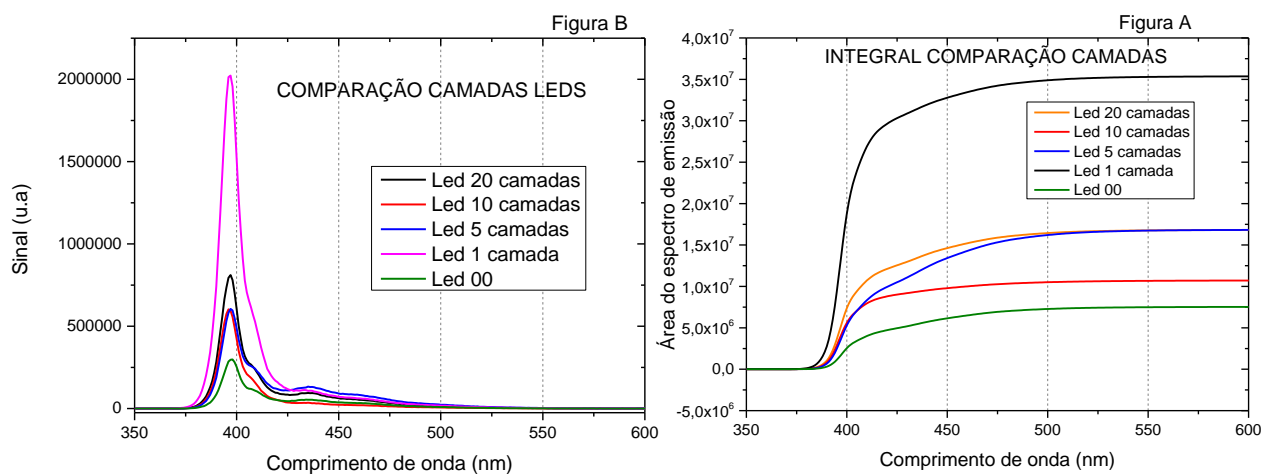


Figura 45: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD. a) Variando as camadas. b) Área do gráfico.

O LED que possui a maior intensidade é o LED com apenas uma camada depositada e concentração de 10% de AMPYZCAD. Na Figura 45b é possível observar as curvas referente a integral que foi calculada dos espectros na Figura 45a, onde é possível perceber uma área maior do LED com apenas uma camada, e o LED referência tendo sua menor emissão.

A Tabela 11 demonstra as relações de intensidade entre os picos dos gráficos, observando as mesmas regiões que a Tabela anterior: 397, 437 e 463 nm. Desse modo, foi observado com o LED que uma camada obteve o melhor resultado, seguida do LED com 10 camadas. A menor razão foi para o LED de 5 camadas.

CAMADAS	RAZÃO1 (397 nm / 437 nm)	RAZÃO 2 (397 nm / 463 nm)
Led 20 camadas	8,6	15,9
Led 10 camadas	18,3	30,2
Led 5 camadas	4,6	7,9
Led 1 camada	18,7	33,5
Led 00	5,5	9,0

Tabela 11: Razões nas amostras com diferentes camadas.

Conforme o que foi dito anteriormente, em geral, a razão aumenta nos LED revestidos com relação ao LED de referência (Led 00), o que mostra um potencial aumento de eficiência de emissão no visível do conjunto, pela absorção da luz ultravioleta pelo AMPYZCAD e sua reemissão no azul. Do mesmo modo, as diferenças das razões em função da concentração de AMPYZCAD podem estar relacionadas às inhomogeneidades de incorporação e emissão.

Tendo isso em vista, foi observado que era necessário encontrar uma forma de manter os LEDs sempre fixos numa mesma posição. A solução encontrada foi a de utilizar uma impressora 3D para imprimir um modelo de suporte rígido no qual fosse possível fixar os LED's, mas que não variasse o ângulo e a posição durante as medidas, assim como de uma medida para outra.

Então foi projetado através do programa Fusion 360, da Autodesk, um modelo de suporte para os LED's. O desenho desse suporte está disponível na Figura 46a, e o resultado final desse suporte fabricado está na Figura 46b, que foi impresso na Rede de Laboratórios IPElab, localizado na Escola de Agronomia da UFG. No Apêndice A2 desse trabalho é possível ver mais detalhes sobre esse suporte.

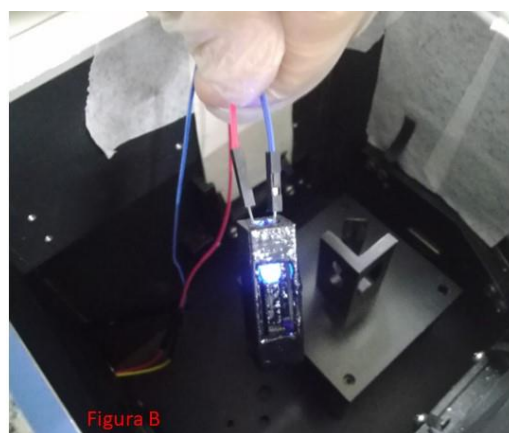
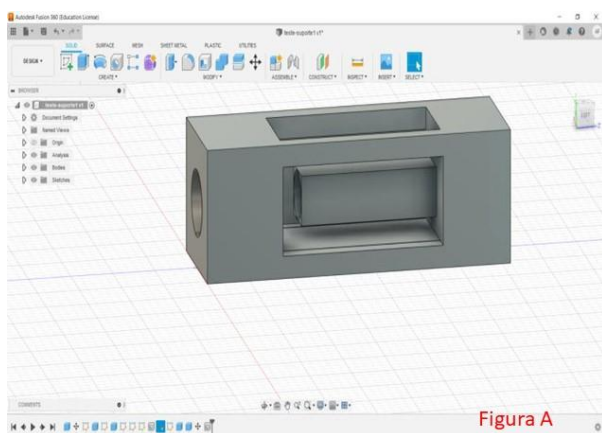


Figura 46: Suporte para os LED's. a) Desenho do suporte para as medidas de emissão dos LED's. b) Suporte confeccionado em PLA para fixar os LED's e realizar as suas medidas de emissão.

Temos na Figura 47a, as medidas dos espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo diferentes concentrações de AMPYZCAD. As amostras que permitiram ter as maiores emissões foram as dos LED's com filmes contendo 20%, e a segunda maior emissão observada na amostra 10%. A Figura 47b apresenta os valores da área dos espectros na Figura 47a.

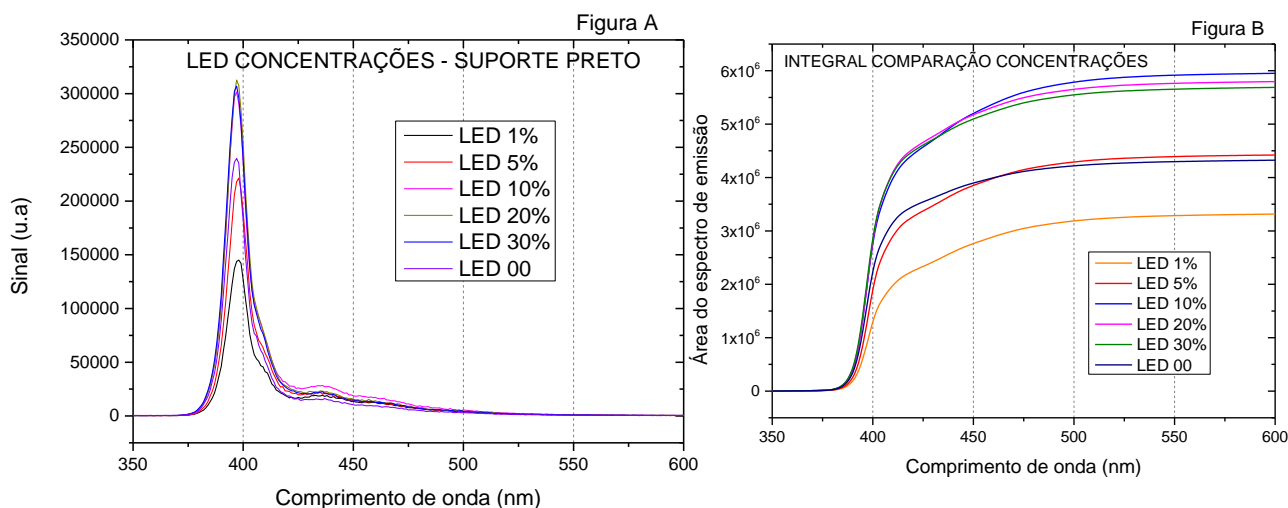


Figura 47: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD (suporte preto). a) Em diferentes concentrações. b) Área do gráfico.

Na Tabela a seguir temos os valores das razões em relação aos picos, mantendo a mesma região do comprimento de onda: 397, 437 e 463 nm. Nesse caso, a razão 1 do LED 00 ficou próximo ao valor observado no LED 30%, e a razão 2 do LED 00 ficou maior que a do restante dos LED's. Isso pode ter ocorrido em razão do LED 00 ter um valor muito baixo em 437 nm.

CONCENTRAÇÕES	RAZÃO1 (397 nm / 437 nm)	RAZÃO 2 (397 nm / 463 nm)
LED 00	14,8	29,4
LED 1%	7,9	12,4
LED 5%	10,1	18,1
LED 10%	11,0	18,6
LED 20%	14,1	25,0
LED 30%	14,8	24,4

Tabela 12: Razões nas amostras com diferentes concentrações (suporte preto).

Na sequência, realizou-se a coleta dos espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo diferentes camadas de PMMA com AMPYZCAD, como mostra a Figura 48a. Na Figura 48a, o LED com maior intensidade foi aquele revestido com 5 camadas, e com menor

intensidade, temos o LED revestido com 20 camadas. A Figura 48b apresenta os valores da área dos espectros na Figura 48a.

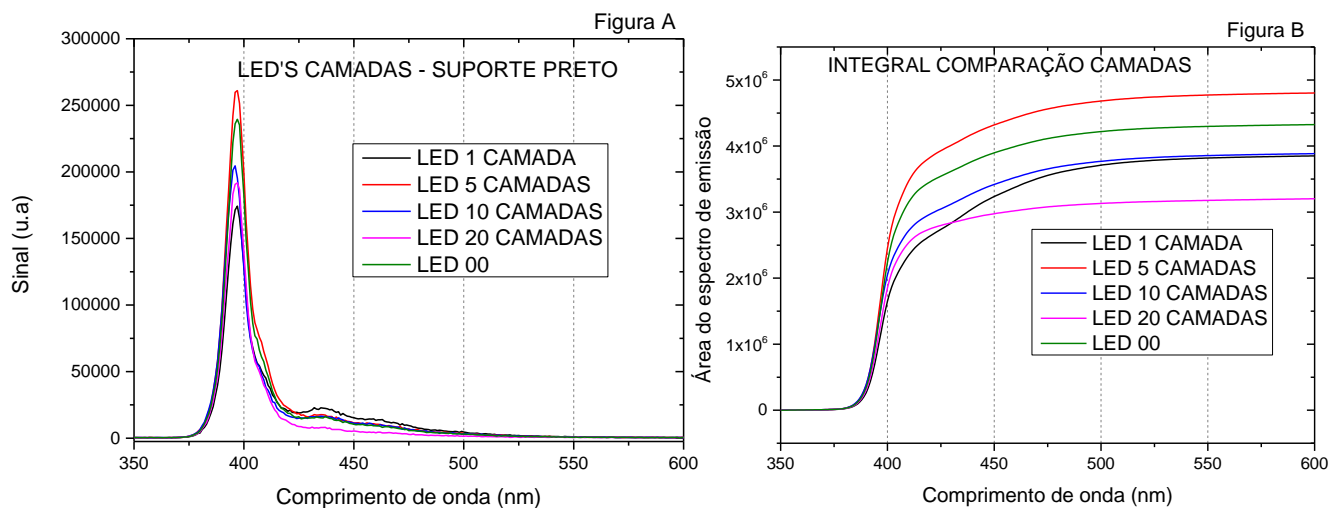


Figura 48: Espectros de emissão dos LED's revestidos com filmes contendo AMPYZCAD (suporte preto). a) Variando as camadas. b) Área do gráfico.

Também elaboramos a Tabela 13 em que são apresentados os dados referentes às razões entre os picos dos LED's, utilizando os comprimentos de onda de 397 nm; 437 nm; e 463 nm. Nessa análise, o LED com 20 (vinte) camadas apresentou o maior valor nas duas razões, possivelmente por ter picos menos evidentes nas regiões de 437 nm e 463 nm.

CAMADAS	RAZÃO1 (397 nm / 437 nm)	RAZÃO 2 (397 nm / 463 nm)
Led 10%-20x	23,7	48,1
Led 10%-10x	12,0	20,5
Led 10%-5x	15,1	26,3
Led 10%-1x	7,8	12,5
Led 00	14,8	29,4

Tabela 13: Razões nas amostras com diferentes camadas (suporte preto).

### 6.3.2 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com esses LED's convencionais, do tipo DIP, foi possível verificar um aumento na emissão depois de receberem uma camada de deposição. Isso foi observado nas medidas representadas na Figura 44, em que o LED teve grande aumento em relação aos outros. Já a quantidade de camadas não foi um fator que aumentou de forma significativa a quantidade de fótons emitidos.

O suporte plástico preto utilizado nas medidas do LED's se mostrou bastante eficaz, já que não possui nenhum tipo de emissão fotoluminescente, e não possui influência nos nossos resultados, ou seja, o suporte metálico não gera emissões espúrias que dificultem a análise das emissões do AMPYZCAD.

Na Figura 47 também foi possível observar uma diferença significativa na área compreendida do gráfico de emissão, tendo os LED's depositados maior emissão se comparados ao LED referência. Já os valores de razão podem não apresentar um valor de melhor eficiência para o LED, pelo fato de os picos secundários em 437 nm e 463 nm não serem tão grandes e acabarem diminuindo essa razão.

Vale a pena também destacar que esse tipo de LED possui um pico de emissão próximo de 397 nm, que é um valor muito próximo de 402 nm – que é a emissão do AMPYZCAD. Um LED ideal deveria ter um comprimento de onda próximo dos 360 nm, que é uma região de excitação do AMPYZCAD.

Para as medidas do LED's existe uma faixa de ângulo que está entre a incidência perpendicular a superfície, e o ângulo crítico, que é aquele no qual a luz sofre a reflexão. Em ângulos menores que o ângulo crítico, a luz não consegue passar para o meio externo, ficando dentro da cápsula LED. Com o aumento de uma camada de polímero, acontece um aumento da espessura e do índice de refração, e conseqüentemente, o ângulo crítico tende a se tornar maior, aumentando assim a quantidade de radiação eletromagnética que não passa pela cápsula do LED.

## 6.4 RECOBRIMENTO DE LED'S ULTRAVIOLETA DO TIPO ESTRELA

### 6.4.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE

Na Figura 49a, temos os resultados da deposição do LED com 20% de AMPYZCAD. É possível perceber um grande aumento da eficiência do LED estrela, com um pico bem mais evidente. A área que antecede a deposição era de 2,1 milhões de contagens, e a área após a deposição foi para 3,5 milhões de contagens. Já na Figura 49b, temos o resultado do LED com 30% de AMPYZCAD, e que possui também um aumento no pico de emissão. Na Figura 49b, a área antes da deposição era de 53 mil contagens, e após a deposição, foi para 101 mil contagens.

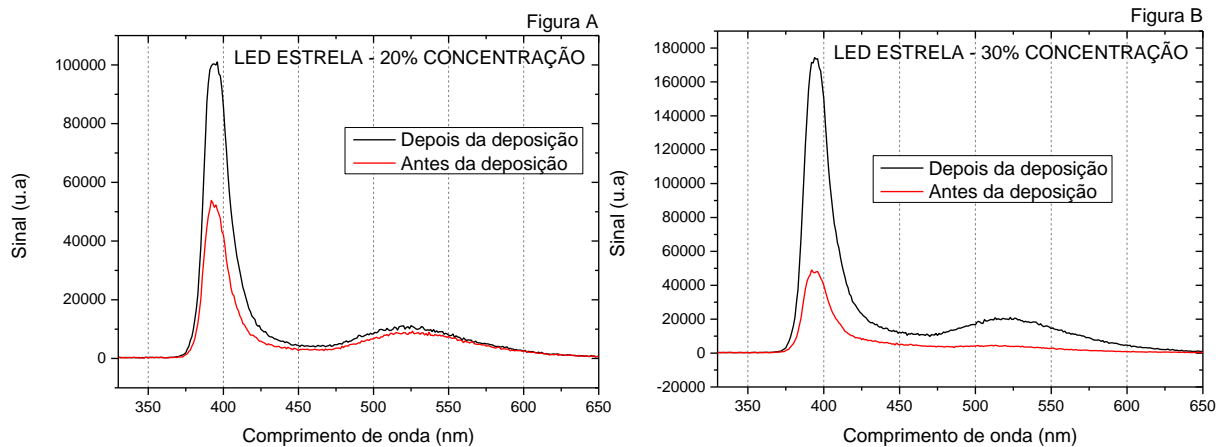


Figura 49: Comparação dos espectros de emissão dos LED's do tipo estrela antes e depois de serem recobertos com o material contendo AMPYZCAD. a) LED estrela com 20% de AMPYZCAD. b) LED estrela com 30% de AMPYZCAD.

Também foram analisados outros LED's do tipo estrela, mas de outro fabricante, que possuía um comprimento de onda mais próximo de 365 nm. A Figura 50a apresenta alguns LED's que foram recobertos com AMPYZCAD, e é possível verificar pelas curvas na Figura 50b um aumento dos valores dos LED's de 20 e 10 % de concentração.

A Figura 50b apresenta os valores das integrais que foram calculadas da Figura 51a, também confirmando uma maior emissão desses LED's. É possível observar que foi feita uma deposição com um LED 100%, ou seja, que possui a mesma quantidade de AMPYZCAD e PMMA em sua composição.

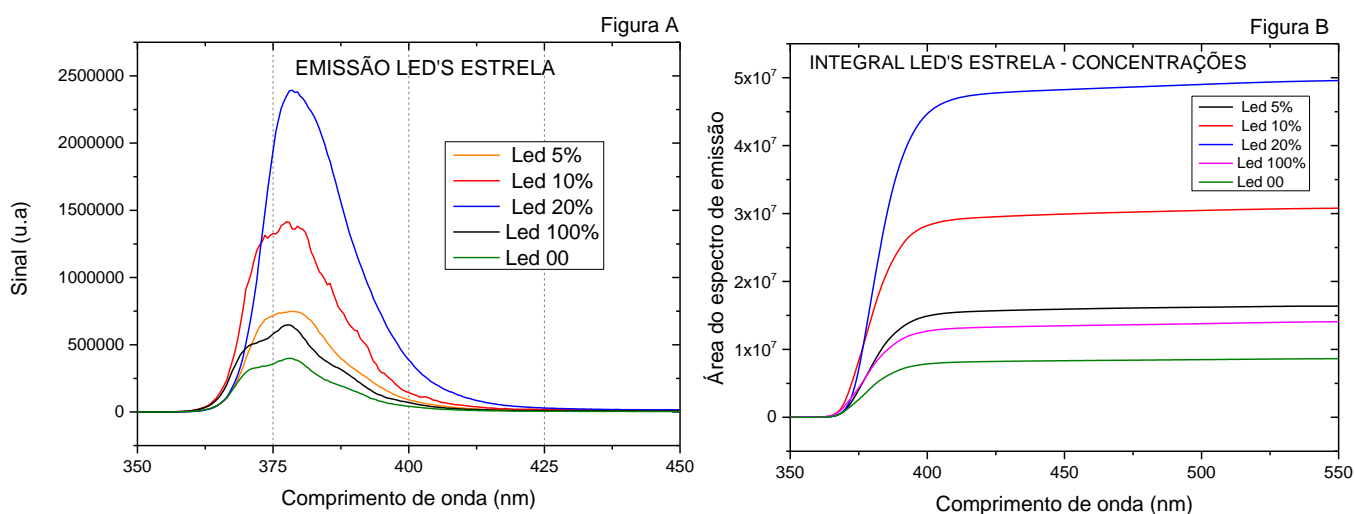


Figura 50: Comparação dos espectros de emissão dos LED's do tipo estrela com diferentes concentrações de AMPYZCAD. a) Variando as concentrações. b) Área do gráfico.

Para se verificar a máxima eficiência de um LED que recebeu a deposição de PMMA+AMPYZCAD, foi feito um teste com AMPYZCAD puro, ou seja, não misturado com PMMA, nem diluído em solvente, usado na forma de pó. Para isso, foi colocada uma quantidade de aproximadamente 0,003 g de pó de AMPYZCAD direto no LED, e depois feita a medida da emissão. O resultado é apresentado na Figura 51a, e a Figura 51b apresenta os valores da integral calculada dos espectros na Figura 51a.

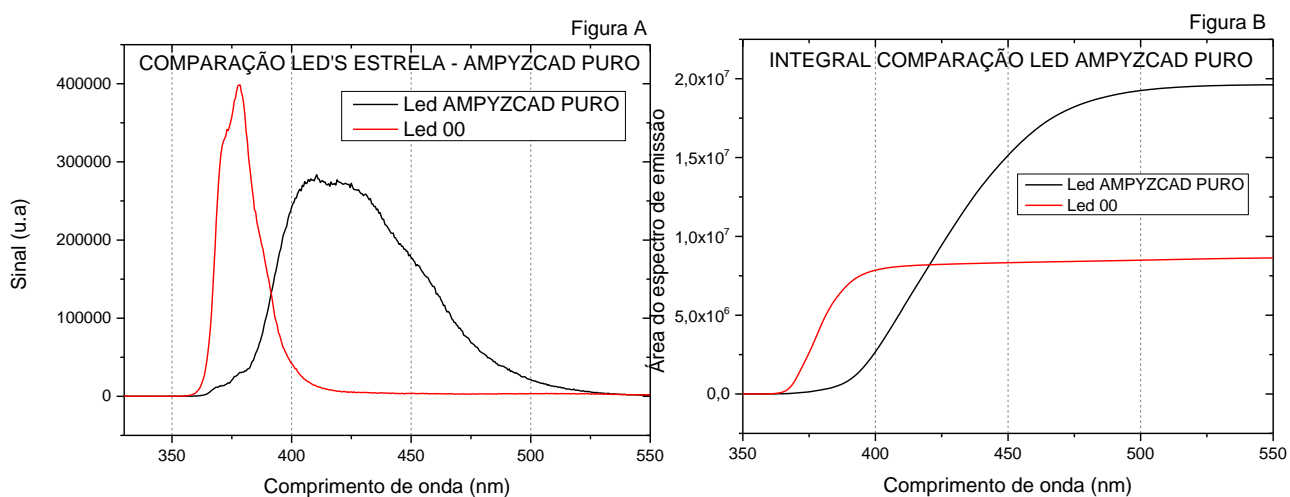


Figura 51: a) Emissão LED com AMPYZCAD puro. b) Área do gráfico.

## 6.4.2 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os LED do tipo estrela possuem uma potência de funcionamento muito maior, por isso, os resultados são melhores que os resultados apresentados em LED's convencionais do tipo DIP. Nesse sentido, o comprimento de onda é um fator primordial para a verificação de um bom desempenho dos LED's, já que devem funcionar na mesma região de excitação do AMPYZCAD.

Os resultados de concentrações muito altas não foram tão bons, possivelmente pelo fato de elas diminuírem a transmitância dos LED's e prejudicarem a emissão e excitação do material dopante, como aconteceu na Figura 50 com o LED 100%. Um resultado que mostra como é o funcionamento desse tipo de deposição é o da Figura 51, em que é possível verificar um grande aumento no comprimento de onda detectado no espectrofluorímetro, indicando não só a emissão do LED, mas também a emissão do próprio AMPYZCAD.

Como o LED estrela consegue emitir na mesma região de excitação do AMPYZCAD, a emissão consegue ser maximizada, já que o comprimento de onda se aproxima de 365 nm. Os LED's com 10% e 20% tiveram a maior emissão, o mesmo que aconteceu com os filmes, isso pode ser explicado pela transmitância nessas concentrações, serem menores, permitindo de forma mais eficaz a passagem da radiação eletromagnética.

Em alguns trabalhos, como por exemplo, a referência [2], utilizam como parâmetro de medidas para eficiência de dispositivos eletroluminescentes, as medidas de energia radiante ou fluxo radiante, que é expresso em Watts. Também são feitas medidas de luminância, que é a densidade de fluxo visível por unidade de unidade ângulo sólido, portanto essa unidade de depende da geometria da fonte de luz. Então, nesse trabalho é proposto uma forma alternativa e inovadora para medir e quantificar a eficiência luminosa do dispositivo eletroluminescente.

## 7. CONCLUSÃO

Foi possível encontrar um polímero que ao ser misturado com o AMPYZCAD, obteve-se como resultado uma solução e um filme transparente, e isso só foi possível com a utilização do PMMA dissolvido em acetonitrila, e AMPYZCAD dissolvido em etanol. A técnica que permitiu depositar filmes espessos foi a técnica de *casting*, e para os filmes finos e a deposição dos LED's a utilização da técnica de *dip-coating*, todas essas técnicas com a temperatura de 100 °C da solução e secagem.

A concentração que foi observada e que possui os melhores resultados nos filmes espessos é a concentração de 10% de AMPYZCAD. Nessa concentração foi obtida a maior emissão em excitações de 324 nm e 365 nm, apesar de ter uma transmitância de aproximadamente 15% na região de 400 nm, ainda assim essa amostra possui os melhores resultados de emissão luminescente.

Os filmes espessos de referência não possuem nenhuma banda de emissão fotoluminescente – como realmente gostaríamos que fosse – de forma que o PMMA seja apenas uma matriz transparente para o luminóforo AMPYZCAD, que ao ser excitado no ultravioleta, emite na região do violeta e azul do espectro eletromagnético. Tanto os filmes finos quanto os filmes espessos, ficaram uniformes e não possuíam trincas ou falhas, mostrando qualidade da solução e das temperaturas utilizadas nas deposições.

As bandas encontradas na espectroscopia Raman estão bastante semelhantes às encontradas na literatura, mostrando assim que não houve nenhuma contaminação durante a síntese dos filmes espessos. Através dos resultados da difração de raios X e do deslocamento Raman, é possível afirmar que a composição com 10% de AMPYZCAD ficou mais evidente na estrutura, muito provavelmente por conta do AMPYZCAD estar disperso no material, e não estar completamente homogeneizado no material, como acontece em amostras mais concentradas. Também é possível verificar nas medidas de tempo de vida, já que a amostra de 10% de AMPYZCAD possui um tempo de vida menor que a maioria das amostras.

Os valores de transmitância dos filmes finos ficaram próximos dos valores do substrato, mantendo valores próximos de 90%. Como não foi possível realizar as medidas de

transmitância dos LED's, por conta de sua geometria não ser plana, os valores tendem a ser semelhantes dos filmes finos, já que a solução e a técnica utilizada foram as mesmas.

Com o desenvolvimento do trabalho, foi possível perceber que ocorre um aumento da intensidade de emissão dos LED's comerciais quando estes são recobertos com PMMA + AMPYZCAD, permitindo assim, a melhoria da eficiência dos LED's. As intensidades das bandas de emissão referentes aos LEDs, que estão recobertos em qualquer forma de análise no espectrofluorímetro, sempre foram maiores que os LED's sem nenhum tipo de revestimento.

É possível observar também que os melhores resultados apresentados são dos LED's com emissão próxima de 365 nm, que é a região de excitação do material. Os resultados apresentados dos LED's tipo estrela apresentaram melhores resultados por conta disso, e também a potência desses LED's é maior, se comparado aos LED's dip, porém, a maior influência decorre no comprimento de onda de emissão do LED.

Foi observada, portanto, um aumento da eficiência dos LED's que tiveram uma camada de AMPYZCAD depositada em sua superfície. Esse estudo levou em consideração apenas os LED's com emissão em ultravioleta, que é a região de excitação do AMPYZCAD, mas esse estudo e a implementação dessas técnicas, podem ser utilizadas para melhorar a eficiência de outros tipos de LED's, utilizando outros materiais como fonte luminescente.

## **7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Para a continuação de outros trabalhos nesse mesmo tema, algumas etapas e passos podem ser seguidos para melhorar ainda mais os resultados e também aumentar a quantidade dos dados referentes às caracterizações desses materiais. Isso para um melhor entendimento do comportamento dos compósitos na forma de filmes finos e filmes espessos, como para definir os melhores parâmetros para uma possível aplicação tecnológica. Os passos seguintes são:

- Fazer um estudo utilizando outros tipos de LED's, com emissão menor que 365 nm, utilizando recobrimento de PMMA + AMPYZCAD.
- Fazer a deposição de dispositivos OLED's com AMPYZCAD em sua própria estrutura.
- Utilizar outras caracterizações para determinar o aumento da eficiência dos LED's

## REFERÊNCIAS

- [1] - BARBOSA , Itália Vallerini - síntese e caracterização da fase Ge<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopada com EU<sup>3+</sup>: um estudo das propriedades estruturais e ópticas em pós nanométricos e filmes – Dissertação de mestrado - Orientador: Lauro June Queiroz Maia. - Goiânia – UFG – Instituto de Física, 2020.
- [2] - QUIRINO, Welber Gianini - Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras - Orientador: Marco Cremona. - Tese (doutorado) - Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2007.
- [3] - FUJITA, S.; YOSHIHARA, S.; DAKAMOTO, A.; YAMAMOTO, S. e TANABE, S., YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED (I): Background and Development. SPIE, v. 5941, p.11-17, 2005.
- [4] - DIAS CAMPOS, J.H. et al. The critical role of the coordination sphere in the high-efficiency blue-light emission from aminopyrazine metal-organic polymers - Dyes and Pigments 186 (2021) 109025.
- [5] - ALVES, M.A et.al - Secondary ligands and the intramolecular hydrogen bonds drive photoluminescence quantum yields from aminopyrazine coordination polymers – New J. Chem., 2020,44, 20259-20266 - <https://doi.org/10.1039/D0NJ04558F>.
- [6] - CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos polímeros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.
- [7] - FERREIRA, Camila Raiane - Estudo de propriedades físico-químicas de híbridos argila-PMMA: abordagem experimental por método grafting e abordagem teórica por cálculos ab initio - Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química - Araraquara – 2017

- [8] – BASÍLIO – Fernando Costa - Espectroscopia Raman por elipsometria aplicada a moléculas orgânicas – Tese (doutorado) - Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia , 2020
- [9] - SMAGIN, V. P.; EREMINA, N. S.; LEONOV, M. S.; Photoluminescence of ZnS:Cu in a Polymethyl Methacrylate Matrix. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. Semiconductor Structures, Low-Dimensional Systems, and Quantum Phenomena*. Vol. 52, 2018.
- [10] - MENDONÇA, Tamires Perego - Preparação e caracterização do polimetilmetacrilato dopado com óxido de tungstênio - Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais, 2020
- [11] - ZANGIACOMI, M. H.; Polimerização via Radical Livre Foto iniciada de Sistemas Multicomponentes para Utilização em Dispositivos Oftálmicos: Aspectos Ópticos e Mecânicos. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química. Ciência e Tecnologia de Materiais. UNICAMP, 2009.
- [12] - U.S. Precision Lens. *The Handbook of Plastic Optics*. 2<sup>a</sup> ed., Cincinnati, OH: Inc., 1983.
- [13] - [https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-PMMA\\_fig1\\_344958293](https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-PMMA_fig1_344958293) – acesso em 05/07/2022
- [14] - SHINOHARA , Gabriel Mamoru Marques - Influência do agente complexante nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo vermelho nanoestruturado Y2O3:Eu3+ via método Pechini modificado monitorado por ferramentas de quimiometria – Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química. Araraquara, 2016.
- [15] - GILBERT, A.; Baggott, J. - *Essentials of Molecular Photochemistry*, 1st ed., Blackwell Science, Oxford, 1991.
- [16] – DIAS, Diogo Lopes - Espectroscopia de Fluorescência Aplicada ao Estudo das Interações de Formação de Nanoestruturas de Peptídeos Contendo Maguemita – Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Goiás – Instituto de Química. Goiânia, 2014.
- [17] - BERLMAN, I. - *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. Elsevier, 2012

[18] - <https://trends.directindustry.es/edinburgh-instruments/project-25178-193661.html> - Acesso em 19/01/2023

[19] – COELHO, A. L. - Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisolona e triancinolona acetonido) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas — Dissertação – Programa de Pós graduação em química. -PUC – Rio de Janeiro – 2004 .

[20] - GILBERT, A.; Baggott, J. - Essentials of Molecular Photochemistry, 1st ed., Blackwell Science, Oxford, 1991.

[21]

[https://pt.wikipedia.org/wiki/HOMO/LUMO/SOMO#/media/Ficheiro:Molecule\\_HOMO-LUMO\\_diagram.svg](https://pt.wikipedia.org/wiki/HOMO/LUMO/SOMO#/media/Ficheiro:Molecule_HOMO-LUMO_diagram.svg) – acesso em 19/01/2023

[22] ATKINS, P.W; JONES, Lorreta. – Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3º ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965p

[23]

<https://slideplayer.com.br/slide/3265812/11/images/19/9.6.+Liga%C3%A7%C3%B5es+M%C3%BAltiplas+Liga%C3%A7%C3%A3o+%CF%83+%28Sigma%29%3A+Liga%C3%A7%C3%A3o+%CF%80+%28Pi%29%3A.jpg> – Acesso em 20-01-2023

[24] – FOX, Mark - Optical Properties of solids – Oxford University Press, 2001.

[25] - SCHULMAN, S.G. Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice. 1a ed. New York: Pergamon Press, 1977.

[26] - NETO, J.A.N. et al. - A Blue-Light-Emitting Cadmium Coordination Polymer with 75.4% Photoluminescence Quantum Yield - J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 3400–3403 – DOI: 10.1021/jacs.8b13561

[27] <https://www.sinergiacientifica.com.br/produto/acetato-de-cadmio/> - Acesso em 07/02/2023

[28] <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/a76958> - Acesso em 07/02/2023

[29] – BELTRAME, Ariane Carolina Ferreira Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando derivados de  $\beta$  –dicetonas – Dissertação (mestrado) – Química - IBILCE Unesp , São José do Rio Preto , 2021

[30] - SHINOHARA , Gabriel Mamoru Marques - Influência do agente complexante nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo vermelho nanoestruturado Y2O3:Eu3+ via método Pechini modificado monitorado por ferramentas de quimiometria – Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química. Araraquara, 2016.

[31] - INGLE, J.D., CROUCH, S.R. Spectrochemical analysis. 1a ed. New Jersey: Prentice Hall, 1988.

[32] - REZENDE, Sergio M. - Materiais e dispositivos Eletrônicos – 4<sup>a</sup>. ed. - São Paulo: Editora livraria da Física, 2015.

[33] - OHRING, M. – The Materials Science of Thin Films, Academic Press Inc., 2<sup>a</sup> ed., (2001).

[34] SCAPIN, V. O. - Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): Determinação da espessura e composição química de filmes finos. 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais, CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004, p. 9–30.

[35] - MELO, Hilton Andrade de. - Introdução a física dos semicondutores. São Paulo, Edgard Blücher; Brasília, INL, 1975.

[36] - SZE, S. M., Physics of Semiconductors Devices. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

[37] - HELD, G., Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications. Macon: Auerbach Publications, 2008.

[38] - <https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:PnJunction-LED-E.svg> – acesso em 05/07/2022.

[39] - BRANDRUP, J.; E.H. Immergut, eds. 1975. Polymer Handbook, Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

[40] – CALLISTER, JR, ; WILLIAM D. - Ciência e engenharia de materiais: uma introdução – 10ª edição – Rio de Janeiro : LTC, 2021.

[41] - FEEHERY, W. et al. Solution processing for OLED-industry success. Information Displays, vol. 10/7, p. 28, 2007.

[42] -  
Fonte:[https://www.researchgate.net/publication/348740166\\_Selforganization\\_of\\_silver\\_nano\\_particles\\_with\\_femtosecond\\_laser\\_in\\_TiO2\\_matrix\\_Applications\\_to\\_plasmonic\\_colours\\_multiple\\_hidden\\_images\\_and\\_Colour\\_Image-Multiplexing](https://www.researchgate.net/publication/348740166_Selforganization_of_silver_nano_particles_with_femtosecond_laser_in_TiO2_matrix_Applications_to_plasmonic_colours_multiple_hidden_images_and_Colour_Image-Multiplexing) - acesso em 03/10/2022.

[43] - HU, Z; ZHANG, J; XIONG, S; ZHAO, Y. Performance of polymer solar cells fabricated by dip coating process, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, p.221-225.

[44] - KONDYURIN, A; BILEK. M. Etching and structure changes in PMMA coating under argon plasma immersion ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, p. 1361- 1369.

[45] - LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, Cerâmica 50, 138-144 (2018).

[46] - PADILHA, G.S. Estudo das variáveis de fluoração via plasma na deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de PMMA. Campinas: Dissertação (Mestrado) – Faculdade de engenharia química, Unicamp, 2006, Dissertação.

[47]

[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4603534/mod\\_resource/content/1/Aula%201%20-%20Uso%20do%20microsc%C3%B3pio.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4603534/mod_resource/content/1/Aula%201%20-%20Uso%20do%20microsc%C3%B3pio.pdf) – acesso 22-01-2023

[48] – WILLIAMS, D.B.C – Transmission electron microscopy: basics I. Springer: Minnersota; Vol 1 , 1996.

[49] – ONOE, A. T. , M. Silva , I. J. Sayeg , D. B. da Silva - Microscopia eletrônica de varredura – ii – Workshop of inorganic mass spectrometry – 2017 - disponível em <https://wims.igc.usp.br/wp-content/uploads/2017/07/Artur-Onoe.pdf>

[50] - JUNIOR, Edson Luiz Sieczka - Estudo da alteração na absorção da luz monocromática (transmitância) como parâmetro de contaminação do mar por hidrocarbonetos / - Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pósgraduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba, 2013.

[51] - ARAÚJO, Emiliane Rodrigues de; - Validação de método espectrofotométrico UV-VIS e espectrofluorimétrico para determinação de corante vermelho de origem biotecnológica associado a nanocarreadores – Dissertação (mestrado) - Programa de pós-graduação em engenharia de biomateriais e bioprocessos - Faculdade de ciências farmacêuticas – Unesp, Araraquara – 2019.

[52] - <https://docplayer.com.br/6079333-Qui-070-quimica-analitica-v-analise-instrumental-aula-4-espectrometria-molecular-uv-vis.html> - Acesso em 21/01/2023.

[53] - VALEUR, Bernard - Molecular Fluorescence , 2005.

[54] – KHAN,L.U, KHAN, Z.U. - Rare Earth Luminescence: Electronic Spectroscopy and Applications- Chapter 10 -S. K. Sharma (ed.), Handbook of Materials Characterization, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_10) - Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018

[55] - SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Unesp, 1996.

[56] - SKOOG, D. A. ; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. , Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, (2006).

[57] – PEROTTONI, C.A, DA JORNADA, J.A.H. - Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante - Revista de Física Aplicada e Instrumentação, vol. 17, no. 2, Junho, 2004 - Artigo de Revisão

[58] - ASHCROFT, Neil W. - Física do estado sólido; tradução Maria Lucia Godinho de Oliveira – São Paulo; Cengage Learning, 2011.

[59] - JHA, Shrawan. (2008). AlGaIn/GaN based HEMT structures and applications. Doctor of Philosophy - The Hong Kong Polytechnic University -September, 2007.

[60] - LAKOWICZ, Joseph R. - Principles of fluorescence spectroscopy – Third Edition – Springer – 2006 – New York.

[61]

-Fonte:[https://www.mdpi.com/sensors/sensors-17-02800/article\\_deploy/html/images/sensors-17-02800-g002.png](https://www.mdpi.com/sensors/sensors-17-02800/article_deploy/html/images/sensors-17-02800-g002.png) - acesso em 19/10/2022

[62] - MCKELVEY, Jonh P.– Solid state and semiconductor physics – Reprint. Originally published : New York: Harpers and row, 1966 (Harper's physics series)

[63] – ANDO, Rômulo Augusto - Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados - Dissertação (mestrado) – Instituto de Química – USP - São Paulo, 2005.

[64] – GUEVARA, Elmer Augusto Cueva. - Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> -ATPase: estudo através de fluorescência – Tese (doutorado) – Departamento de física – PUC-Rio – Rio de Janeiro, 2010

## APÊNDICE A1 – INFLUÊNCIA DA TENSÃO

A Figura 52 ilustra os espectros de emissão dos LED's quando submetidos à diferentes tensões, avaliando a intensidade para que não excedessem os valores nominais de medida. A tensão ficou definida com um valor de 3,1 volts.

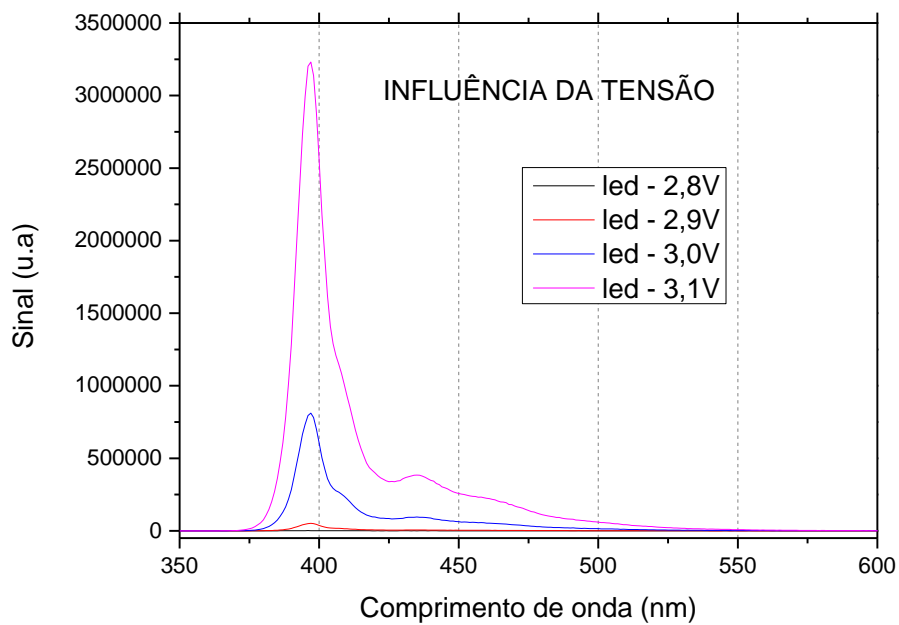


Figura 52: Intensidade de emissão dos LED's em função dos valores de tensão aplicados.

## APÊNDICE A2 – REVESTIMENTOS DO SUPORTE

A Figura 53 apresenta o espectro de emissão da fita isolante e do papel alumínio, que seriam candidatos iniciais para o revestimento do suporte plástico. Esse revestimento era necessário, já que o PLA do suporte também emitia quando excitado na região do ultravioleta. É possível perceber também uma emissão da fita isolante e do papel alumínio na região próxima dos 400 nm, o que também atrapalharia a visualização do espectro de emissão do AMPYZCAD.

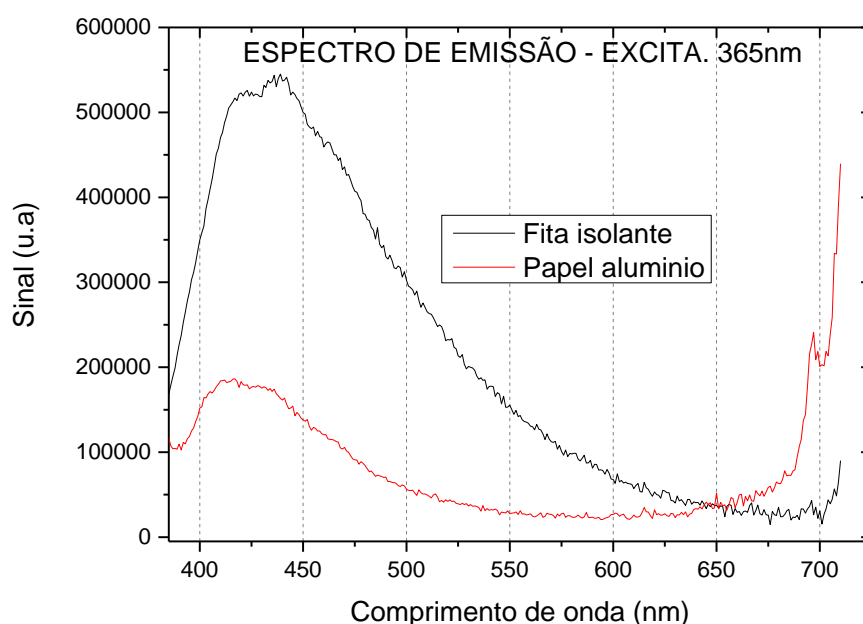
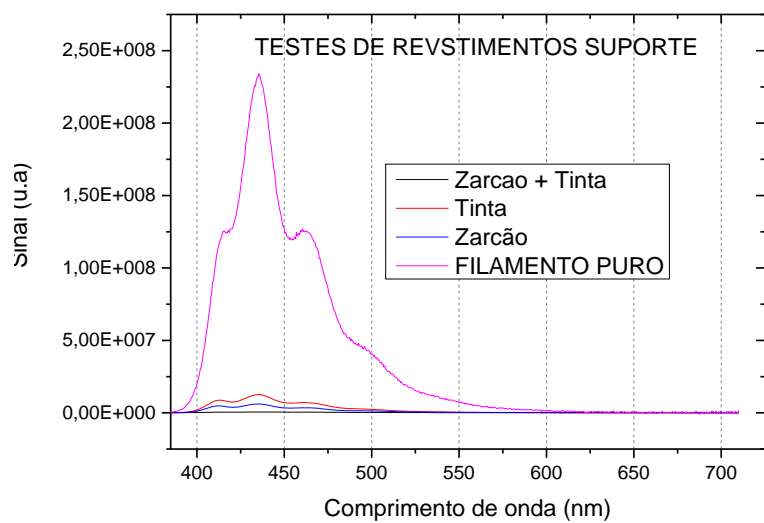


Figura 53: Espectros de emissão dos revestimentos de papel alumínio e fita isolante.

Outra solução avaliada, foi a de recobrir o suporte com uma tinta preta, para que não emitisse nessa faixa. Então foram separados três pedaços de placa de PLA, que é o polímero utilizado na impressora 3D. Um pedaço foi recoberto de zarcão, que é uma aplicação com coloração escura (de cor preta), utilizada como “fundo” de pintura, outro pedaço recebeu uma camada de tinta esmalte preta e um terceiro pedaço recebeu uma camada de zarcão e uma de tinta esmalte preta.

Foram realizadas as medidas nos três pedaços, utilizando uma excitação de 324 e 365 nm. Notou-se que a intensidade na região de 400 nm diminuiu, foi possível observar um pequeno pico nessa região, como é observado na Figura 54a. A imagem na Figura 54b mostra os três pedaços que foram pintados para fazer as medidas no espectrofluorímetro.



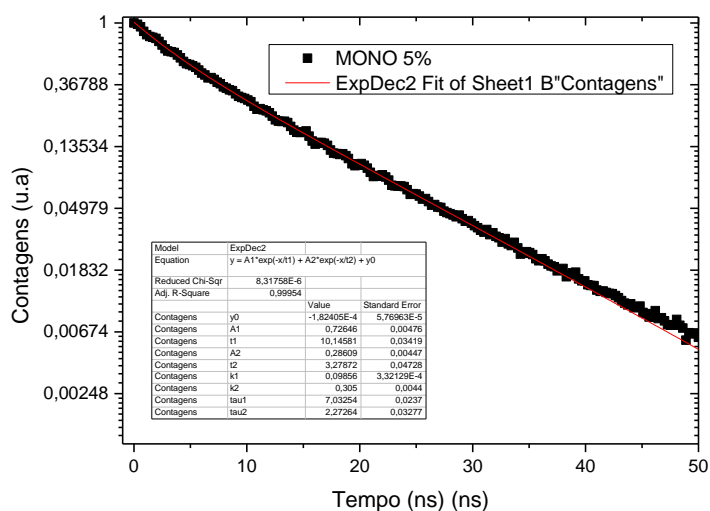
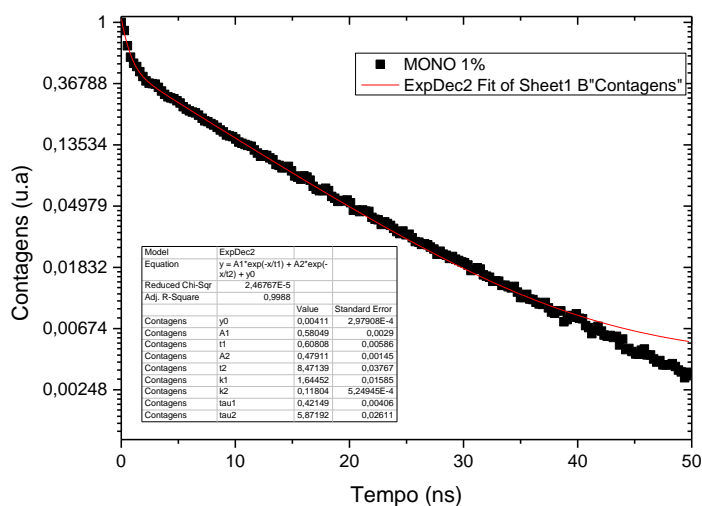
(a)

(b)

Figura 54: a) Medidas dos espectros de emissão em suportes revestidos com diferentes materiais. b) Imagem das três placas de polímero PLA com diferentes revestimentos.

## APÊNDICE A3 – FITTING DOS TEMPOS DE VIDA ESTADO EXCITADO

Na Figura 55 são apresentados os gráficos referentes aos  *fittings*  que foi ajustado nos dados experimentais de tempo de vida do estado excitado. Foram utilizados  *fittings*  de curvas biexponenciais, já que temos duas exponenciais nesses casos, também é possível visualizar os dados que forma obtidos através dos  *fittings* .



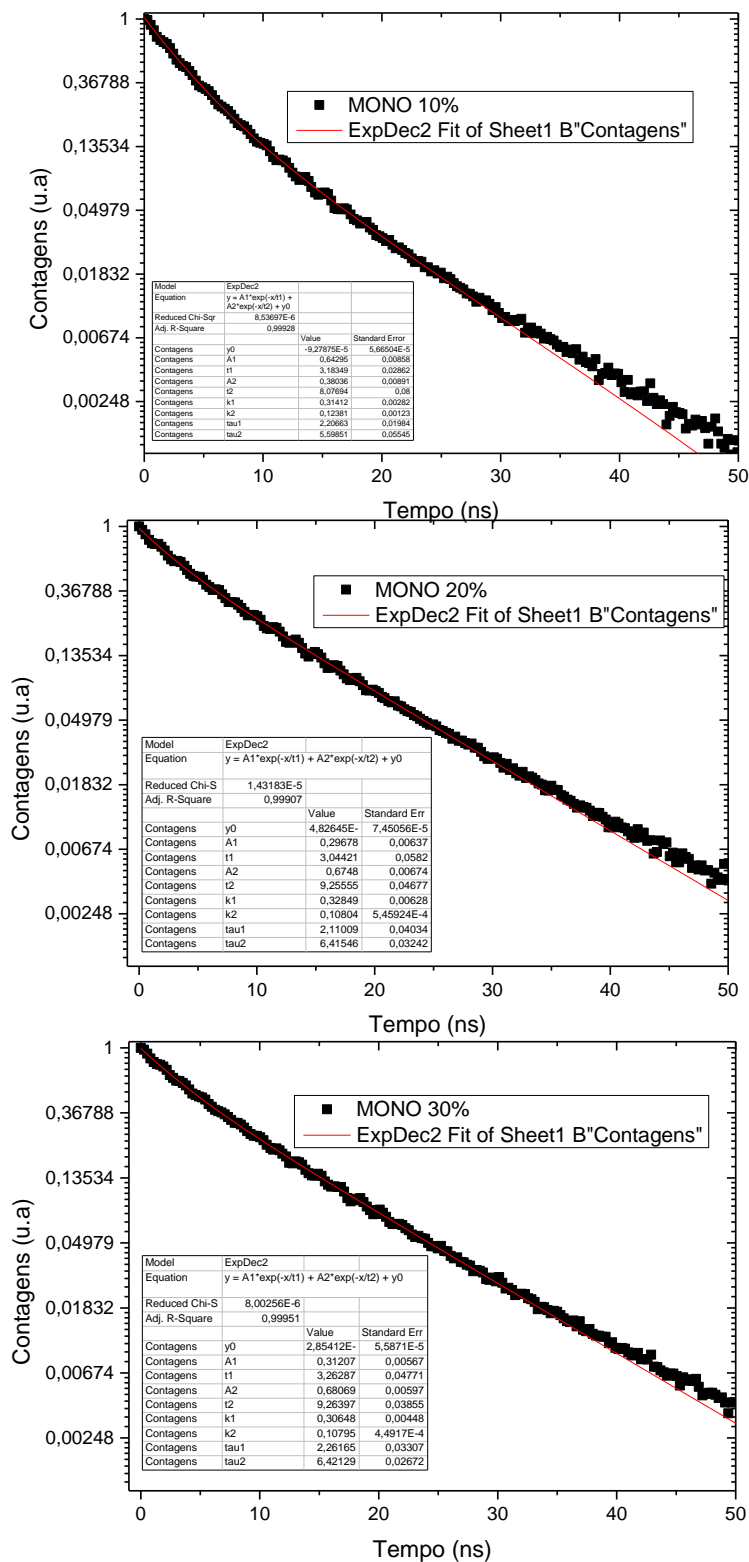


Figura 55: Ajustes (fittings) por curvas biexponenciais (linhas contínuas em vermelho) dos dados experimentais das intensidades de emissão em função do tempo (símbolos quadrados preenchidos em preto) para determinação dos tempos de vida do estado excitado.