

EFEITOS DO TRATAMENTO DO SUBSTRATO VÍTREO UTILIZADO NA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE $Y_2O_3:Eu$.

Michel Lucas de Souza, Elizabeth Berwerth Stucchi, Marian Rosaly Davolos, Sérgio Antônio Marques de Lima.-Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Atualmente, os filmes luminescentes são partes integrantes de sistemas ópticos que possibilitam crescente avanço no setor da nanotecnologia. Filmes luminescentes à base de óxidos têm sido estudados, devido à maior estabilidade quando comparados com outros materiais luminescentes. Dessa forma filmes de $Y_2O_3:Eu$ têm sido empregados em diversos materiais e dispositivos como luminóforos para tubos de raios catódicos, dispositivos eletroluminescentes, displays emissivos, entre outros. A deposição desses filmes têm sido feita por diferentes técnicas físicas e químicas como a deposição de vapor químico (CVD), *spray pyrolysis*, deposição por laser pulsado e *sputtering*.

O método sol-gel é uma das mais importantes técnicas de preparação de diversos tipos de filmes, devido às suas vantagens tais como processamento a temperaturas mais baixas, depósito relativamente fácil e obtenção de filmes, na maioria dos casos, com alta homogeneidade. Para um filme ter boas qualidades, este deve apresentar distribuição homogênea de partículas no substrato, boa transparência e aderência, entre outras características. Alguns desses fatores podem ser reflexo de um tratamento adequado do substrato antes da deposição do filme.

Em etapas anteriores deste trabalho, foi obtido $Y_2O_3:Eu$ 5% preparado através do método *Pechini*, e foram preparados filmes da suspensão etanólica desse pó, através das técnicas *dip-coating* e *spin-coating*. Os filmes receberam uma proteção de álcool polivinílico (PVAL) em solução aquosa 10% para que se aderisse ao substrato vítreo, que são placas de vidro neutro *Corning*® (n°2947). Esses substratos foram lavados com detergente comercial (aniônico), e posteriormente tratados com HF concentrado, antes da deposição dos filmes e, logo depois, enxaguados com água destilada. Esses filmes foram caracterizados por Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis e alguns por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Dentre esses filmes, alguns não apresentaram boa transparência, na faixa de 50% a 70% de transmitância (figuras- 3a e 5b), e em todos foi observada a formação de aglomerados (figura 1). Assim foram estudadas as condições de tratamento, como o ataque ácido e tipos de lavagem realizados no substrato antes da deposição do filme. Posteriormente foi estudada a estabilidade térmica do recobrimento com PVAL durante a secagem.

Para verificar a influência do HF no tratamento do substrato, foram tomadas duas placas de vidro utilizadas nas deposições dos filmes, que foram lavadas com água e detergente comercial e mantidas no ultra-som por 40 min, e logo depois enxaguadas novamente com água. Em apenas uma das placas foi realizado um mergulho em HF concentrado durante 15 segundos, e em seguida foi enxaguada com água destilada. Assim, as placas foram levadas a estufa a 100°C e secas por 10 min. Depois de terminado o procedimento foi feita a comparação das placas através de Microscopia Óptica (MO), (figura 6).

No estudo do melhor tipo de lavagem a ser feita no substrato, foram tomadas 4 placas de vidro utilizadas como substrato na deposição dos filmes e 2 foram lavadas com água e detergente comercial (aniônico), em banho de ultra-som por 40 min, sendo que no enxágüe de uma das placas foi realizado outro banho de ultra-som somente com água por mais 40 min. Nas outras 2 placas, a lavagem foi feita utilizando-se outro detergente, o *Extran* (neutro), diluído 1:10 em água, e as placas foram lavadas com água e *Extran* durante 40 min em banho de ultra-som. Novamente, apenas 1 dessas placas foi submetida a enxágüe com água e ultra-som por 40 min. As placas que não foram submetidas ao banho de ultra-som, foram enxaguadas apenas com água destilada. Após o procedimento todos os substratos foram levados à estufa para secagem a 100°C por 10 min. Depois disso foi feita a análise dos substratos através da Microscopia Óptica (MO), (figuras 8 e 9).

A fim de se estudar a possível decomposição ou deformação, do recobrimento de PVAL durante o tratamento térmico feito após o recobrimento dos filmes, foram tomadas 2 placas de vidro e foi realizado o recobrimento com o polímero através da técnica *dip-coating*. Essas placas foram

submetidas a secagem em estufa, uma por 10 min a 120°C e outra por 10 min a 150°C. A análise dos substratos foi feita através de Espectroscopia Eletrônica de Absorção UV-Vis,(figura 7).

Analizando as fotomicrografias a seguir, obtidas dos filmes de $Y_2O_3:Eu$ 5% preparados anteriormente, pode-se observar formação de aglomerados.

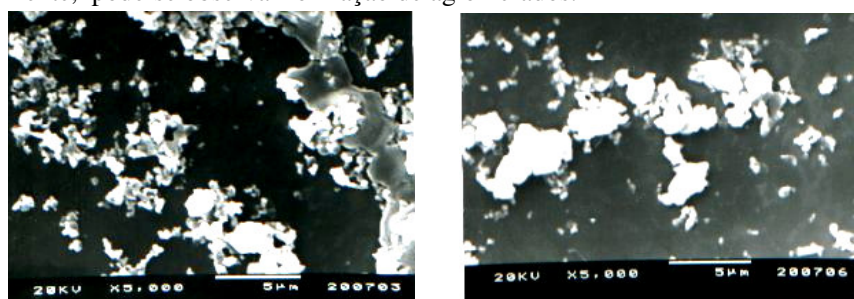


Figura 1- Fotomicrografia (MEV) do filme de $Y_2O_3:Eu$ 5%, 30 depósitos-*spin-coating*. Aumento de 5000X.

Como observado nos espectros de transmitância dos filmes obtidos por *spin* e *dip coating* (figuras-2 a 5), a maioria apresentou boa transparência, porém dois filmes se afastaram do padrão. Um dos motivos desses desvios pode ser devido à utilização do PVAL.

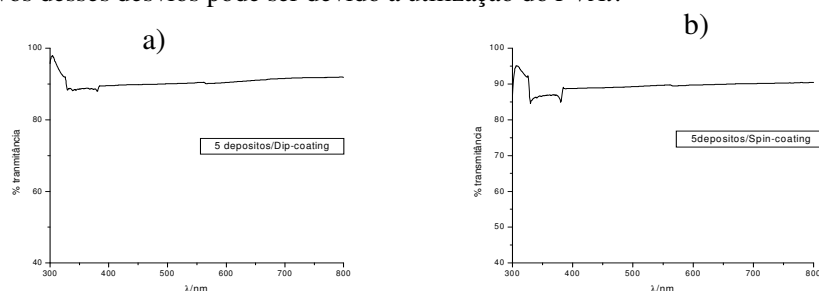


Figura 2-Espectro de transmitância do filme de $Y_2O_3:Eu$ 5% com 5 depósitos obtidos por a) *dip-coating* e b) *spin-coating*

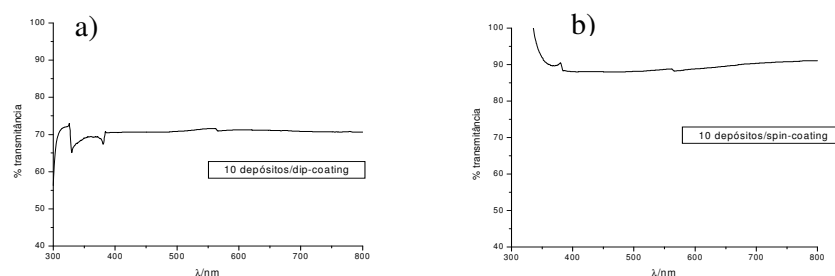


Figura 3-Espectro de transmitância do filme de $Y_2O_3:Eu$ 5% com 10 depósitos obtidos por a) *dip-coating* e b) *spin-coating*

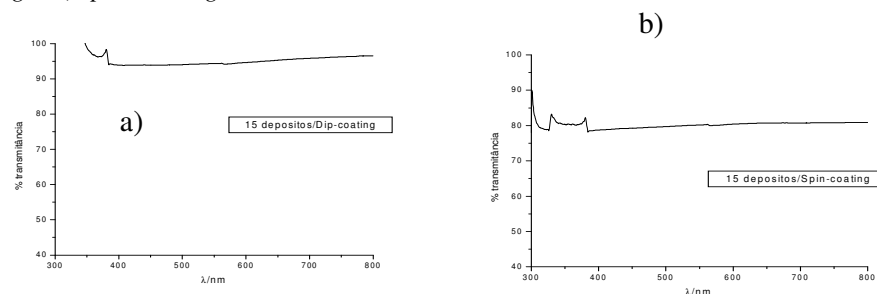


Figura 4-Espectro de transmitância do filme de $Y_2O_3:Eu$ 5% com 15 depósitos obtidos por a) *dip-coating* e b) *spin-coating*

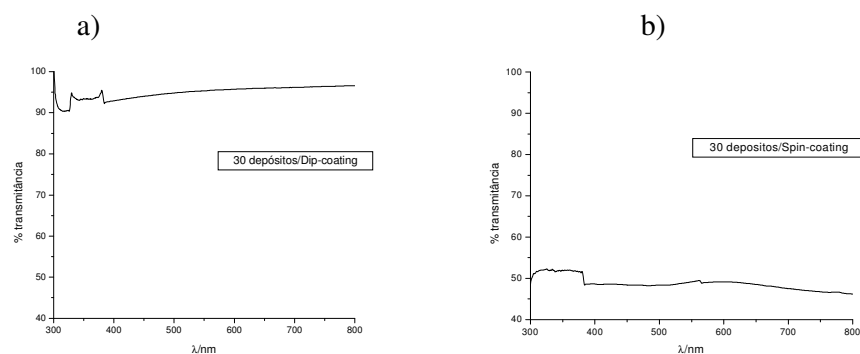


Figura 5-Espectro de transmitância do filme de $Y_2O_3:Eu$ 5% com 30 depósitos obtidos por a) *dip-coating* e b) *spin-coating*

De acordo com as fotomicrografias (MO) obtidas, pode-se observar o efeito do HF:

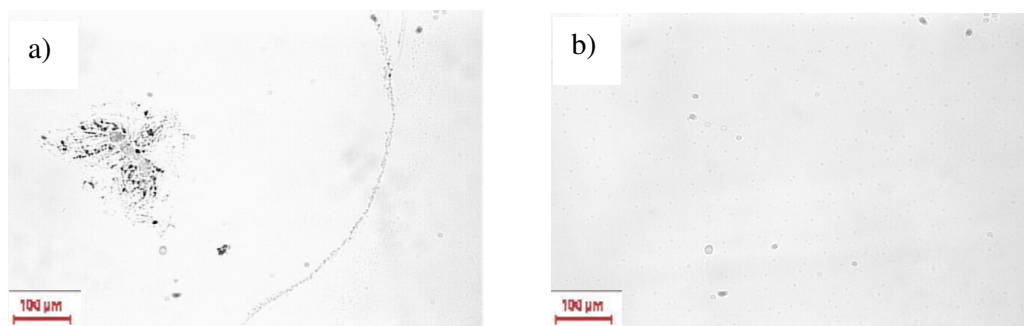


Figura 6- Fotomicrografia(MO) do substrato tratado:a) com ácido fluorídrico e b)sem ácido fluorídrico

O HF causou deformidades nas placas, contribuindo para a formação de aglomerados nos filmes, e não para melhorar a aderência, como se esperava

No estudo da estabilidade térmica do recobrimento de *PVAI* obtiveram-se os espectros apresentados na figura 7.

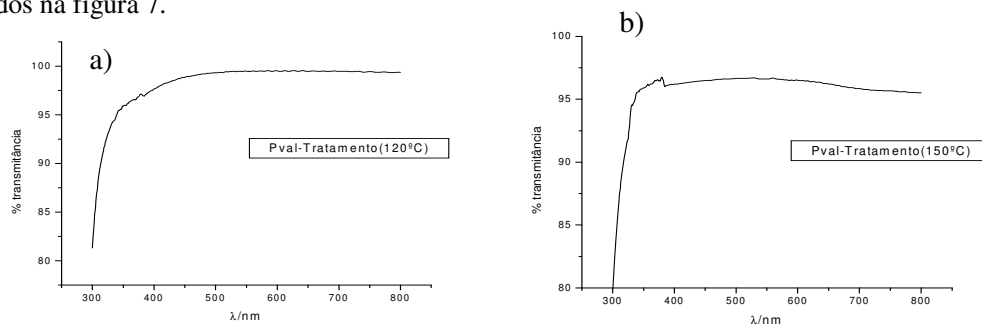


Figura 7-Espectro de transmitância da placa de vidro recoberta com *PVAI* : a) Tratada a 120°C E b) Tratada a 150°C.

Observa-se que a placa de vidro tratada até 120°C exibe boa transparência, mas em temperaturas da ordem de 150°C há uma queda na transparência, provavelmente decorrente de deformações ou início de decomposição do polímero.

De acordo com as fotomicrografias a seguir foi possível determinar o melhor tipo de lavagem a ser feita no substrato:

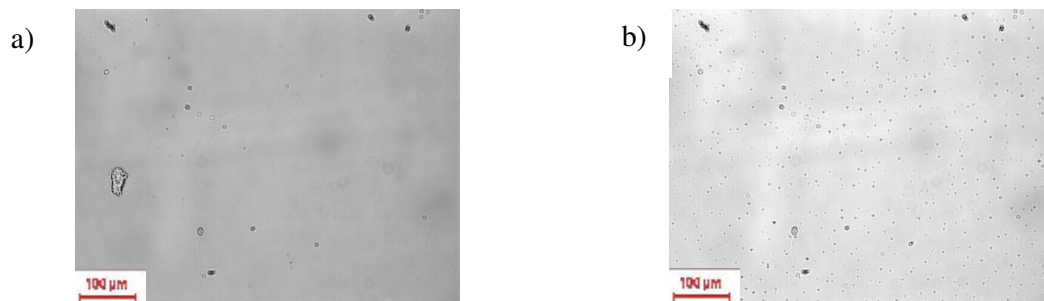


Figura 8- Fotomicrografia(MO) do substrato: a) lavado com detergente comercial e enxágüe sem ultra-som e b) lavado com detergente comercial e enxágüe com ultra-som

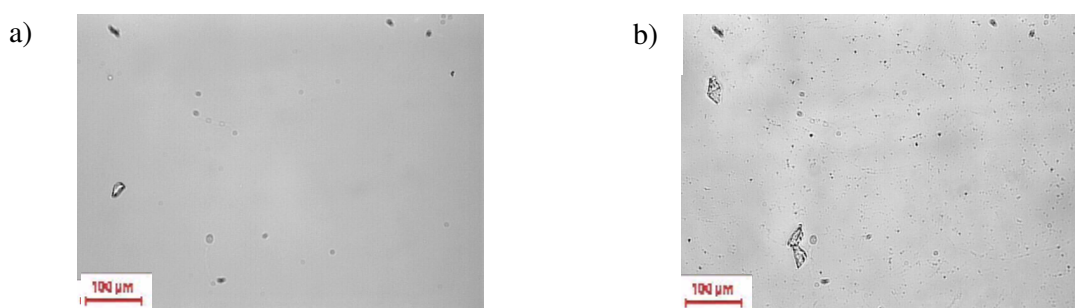


Figura 9- Fotomicrografia(MO) do substrato: a) lavado com Extran e enxágüe sem ultra-som e b) lavado com Extran e enxágüe com ultra-som

Em função dos ensaios realizados e dos resultados obtidos conclui-se que:

A utilização do HF deve ser suspensa para próximos ensaios, visto que a sua utilização não foi favorável à qualidade dos filmes.

O melhor tipo de lavagem foi a executada com Extran e enxágüe sem ultra-som.

A utilização do *PVAL* exige cuidado, devido à ocorrência de uma possível deformação, ou deposição de carbono no vidro, proveniente do início de uma decomposição acima de 120°C. Esse fato acarreta em perdas nas qualidades ópticas dos filmes

A formação de aglomerados nos filmes persistiu mesmo suspendendo o uso do HF. Em próximas etapas serão estudadas as condições para melhorar a estabilidade da suspensão de $Y_2O_3 : Eu \text{ 5\%}$, com intuito de reduzir a formação desses aglomerados.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C., **A General Introduction to Luminescent ls. In: Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

MORIYAMAN, Hideki; et.al..**Preparation of $Y_2O_3:Eu$ phosphor thin film by a sol-gel method**.Akita, Japan. Akita Daigaku Kogaku Shigengakubu Kenkyu Hokoku (2000), 21 15-19. Publisher: Akita Daigaku Kogaku Shigengakubu, CODEN: ADKHFV Journal written in Japanese.

NIYAMA, Emy, ALENCAR, Anselmo Colombo de, VILA, Ligia Delgado da et al. **Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio**. Quím. Nova, mar./abr. 2004, vol.27, no.2, p.183-187. ISSN 0100-4042

Bolsa: CNPq/PIBIC