OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS E LUMINESCENTES COM Eu^{3+} A PARTIR DE PROTÓTIPO DE *SPIN COATER* DE BAIXO CUSTO

OBTAINING POLYMERIC LUMINESCENT AND ULTRATHIN Eu^{3+} FILMS FROM LOW COST *SPIN COATER* PROTOTYPE

GALVÃO, R.^{a,*}; MENEZES, J. F.^b; OLIVEIRA, V.^b

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife – PE, Brasil.

^b Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 45300-000 Amargosa – BA, Brasil.

* Autor correspondente

e-mail: galvao_rodrigo@outlook.com

Received 25 April 2016; received in revised form 29 March 2016; accepted 08 April 2016

RESUMO

Neste artigo, foi descrito o desenvolvimento de um *spin coater* de baixo custo a partir da plataforma Arduino. O protótipo foi testado na produção de filmes poliméricos com potencial para a formação de guias de onda. A perfilometria dos filmes mostrou resultados consistentes com modelos matemáticos conhecidos para *spin coaters*, confirmando o potencial do protótipo.

Palavras-chave: Arduino, guias de onda planares, lantanídeos.

ABSTRACT

In this article, we describe the development of an Arduino based low cost spin coater. The prototype was tested in the production of luminescent polymeric films with potential for the formation of waveguides. The films' profilometry showed consistent results with mathematical models known for professional spin coaters, confirming the potential of the prototype.

Keywords: Arduino, planar waveguides, lanthanides.

INTRODUÇÃO

Dentre as atividades realizadas nos laboratórios de Instituições de Ensino Superior e Médio, cabem destaque as práticas laboratoriais e pesquisas, nas quais um conjunto de equipamentos, instrumentos e reagentes faz-se imprescindível. Entretanto, dificuldades orçamentárias limitam o acesso de determinados recursos aos laboratórios de pequeno porte, sendo necessária a busca por soluções alternativas principalmente levando-se em conta a contenção mensal de cerca de R\$ 500 milhões

em gastos com a educação anunciada no início do ano de 2015 pelo governo Brasileiro. Nesse sentido, este trabalho descreve o desenvolvimento de um *spin coater* por meio da plataforma Arduino pelo Grupo de Materiais Fotônicos (GMF) em Amargosa/BA, durante pesquisa sobre propriedades espectroscópicas de filmes luminescentes à base do íon lantanídeo Eu^{3+} .

De todos os íons lantanídeos, o íon Eu^{3+} é o mais estudado em função de suas propriedades luminescentes, daí a escolha do mesmo para a produção dos filmes neste

trabalho. A principal transição responsável pela luminescência do íon európio ocorre entre os estados 5D_0 e os níveis 7F_J , dos quais as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ são usualmente fracas. A principal vantagem do uso do íon Eu^{3+} é a não degenerescência dos níveis 5D_0 e 7F_0 resultando em uma forma totalmente simétrica. Como consequência, o número de transições referente a transição, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ subdividem-se no número correspondente as diferentes espécies presentes em determinado sistema. Além disso, o espectro de emissão do íon Eu^{3+} sempre apresenta-se relativamente simples, mesmo quando complexado por um ligante com baixa simetria. Em princípio, o estado 5D_1 também pode luminescer, mas até o presente momento tem-se observado tal fato somente a baixas temperaturas (<150 K) (Carnall *et al.*, 1977, Malta *et al.*, 1996, Mesquita *et al.*, 1997, Malta *et al.*, 1997). A Figura 1 apresenta os espectros de absorção/emissão do composto luminescente à base de Eu^{3+} empregado neste trabalho.

O uso de quelatos de Lantanídeos permite a dopagem na matriz polimérica orgânica em maiores concentrações (geralmente em torno de 2.5% wt), quando comparados aos respectivos sais (Sun *et al.*, 2004; Liang *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2004). Os processos de transferência de energia que ocorrem em complexos do tipo quelato (*i. e.*, efeito antena), contribui para o aumento do rendimento quântico e tempo de vida das matrizes ativas, desde que o estado tripleto do ligante esteja em uma posição superior aos níveis energéticos 4f em questão (Hasegawa *et al.*, 2003). Polímeros dopados com β -dicetonatos de Lantanídeos vêm sendo estudados como matrizes de lasers e fibras ópticas para redes de telecomunicação locais, dado seu baixo custo, alto desempenho, flexibilidade e estabilidade química.

A produção de filmes poliméricos luminescentes pode ser feita a partir da dissolução do polímero, polimerização térmica ou ainda cura por luz ultravioleta (UV) (Moynihan *et al.*, 2007). Na cura por UV, a reação de polimerização é desencadeada pela exposição da amostra a fontes controladas de luz UV de amplo espectro. No caso da polimerização térmica, o polímero é obtido a partir de uma reação de polimerização, partindo-se de reagentes específicos. Quanto à técnica de dissolução do polímero, que é empregada neste trabalho, a espessura dos filmes pode ser

controlada por meio da concentração da solução polimérica. Quanto à deposição, o *spin coating*, *dip coating* e *spray* são mais indicados para soluções poliméricas (Zaharieva; Milanova; Todorovsky, 2011).

As técnicas de caracterização de filmes luminescentes são diversas. A estrutura de modos pode ser observada por meio de medidas de m-line ou acoplamento de prisma, no qual a amostra é colocada em contato com a base de um prisma e um feixe de laser é direcionado à base, refletindo totalmente. Os harmônicos de ondas eletromagnéticas propagados em guias de onda são estudados teoricamente de forma conjunta entre a mecânica quântica de as equações de Maxwell (Felderhof, 2015; Kawano; Kitoh, 2002; Boudrioua, 2010; Tong, 2014). Em determinados valores do ângulo de incidência, fótons sofrem tunelamento em direção ao filme, o que causa uma queda na intensidade da luz no detector. A partir da medida desses ângulos nos quais ocorre o tunelamento, são estimadas a espessura do filme e o índice de refração (Quinten, 2012).

Durante o processo de produção dos referidos filmes, surge a possibilidade de acoplar a plataforma Arduino, plataforma esta que é usada para prototipagem eletrônica e composta por uma placa única e *hardware* livre com o objetivo de criar projetos de eletrônica tais como automação residencial e robótica.

A plataforma Arduino também vem sendo utilizada em atividades didáticas para o Ensino de Física em uma abordagem denominada Física em Tempo Real (FTR), que consiste em apresentar dados coletados em experimentos por meio da conexão de sensores ao computador, permitindo ao aluno maior tempo para análise e interpretação dos resultados experimentais (Rocha *et al.*, 2014; Rocha, Guadagnini, 2014). A placa Arduino conecta-se ao computador por meio de uma porta serial e cabo USB, que pode servir para alimentação da placa e como entrada e saída de dados. Para projetos mais robustos, que envolvem componentes eletrônicos de grande consumo de corrente, é recomendado o uso de fontes de alimentação externas, escolhidas de acordo com as especificações dos componentes. Também é interessante o uso de fontes externas quando o projeto final deve ser independente de um computador e pilhas comuns não suportam o seu funcionamento por

um longo período de tempo. Os pinos ou conectores das placas Arduino podem ser programados de diversas formas. Na placa Arduino compatível Pro Mini utilizada neste trabalho, existem oito entradas analógicas e catorze pinos digitais dos quais seis podem ser configurados como saídas analógicas através de modulação por largura de pulso (PWM).

Embora o Arduino seja uma plataforma de código aberto, existe a marca comercial Arduino™, que produz suas próprias placas. No comércio de componentes eletrônicos, existem as chamadas placas compatíveis ou clones, que utilizam o ambiente de programação Arduino e linguagem C/C++, mas não compartilham a marca comercial. Este é o caso da placa usada neste trabalho. As saídas PWM são úteis no controle da velocidade de motores, como os utilizados na montagem do *spin coater* proposto. A interface com o usuário pode ser feita por botões, interruptores, sensores ou potenciômetros, similares aos *knobs* presentes em aparelhos de rádio para sintonizar uma estação ou em chapas aquecedoras para variar a temperatura ou agitação. Neste trabalho, apresentaremos os resultados da produção de filmes ultrafinos (espessura < 200 nm) via técnica de *spin coating*.

O *spin coating* é um método comum de produção de filmes finos por meio da deposição da solução em um substrato que é rapidamente acelerado até a rotação desejada. A solução flui na direção radial do substrato pela ação de uma força de inércia que só existe no referencial em rotação, a força centrífuga, diretamente proporcional ao quadrado da velocidade angular de giro. O espalhamento da solução preenche o substrato e excede as bordas (desde que a quantidade adicionada seja suficiente), formando um filme até que a força de inércia seja equilibrada pela ação da resistência do filme ou que a evaporação do solvente eleve a viscosidade da solução (Hall *et al.*, 1998; Aguilar, López, 2011).

Embora a técnica de *spin coating* seja relativamente simples do ponto de vista teórico, é necessário o uso de equipamentos específicos, os *spin coaters* para produzir os filmes com características específicas, como espessura controlada e elevada transparência e homogeneidade. Os motores utilizados nesses aparelhos devem ter elevadas velocidades de

rotação, garantindo a ação da força centrífuga e reduzindo a espessura dos filmes. Aliado à velocidade de giro, os *spin coaters* profissionais possuem uma série de sequências programadas de aceleração e desaceleração, além de sistemas para o controle de exaustão de gases. Tais equipamentos possuem custo elevado, podendo chegar à R\$30.000,00 (trinta mil reais) o que dificulta o acesso ao equipamento em laboratórios com baixo orçamento, por exemplo, em Instituições de Ensino Superior em fase de expansão/consolidação ou mesmo laboratórios didáticos de Ensino Médio. O sistema proposto neste trabalho não possui todas as funções de um aparelho profissional, no entanto é capaz de produzir filmes finos com elevada transparência e uniformidade, conforme será descrito adiante.

TIMELINE DO PROTÓTIPO DESENVOLVIDO

Na primeira tentativa de construção de um *spin coater* de baixo custo, o disco rígido (HD) de um computador foi conectado diretamente à fonte de alimentação de uma forma bastante simples (Figura 2-a). Foi possível desenvolver filmes luminescentes à base de európio com elevada transparência, porém o sistema não permitia o controle da velocidade e desligava automaticamente a cada ciclo de oito a dez segundos. Por esses motivos, buscamos outras possibilidades de controlar um motor de corrente contínua sem escovas (BLDC), usados, por exemplo, em aeromodelismo por sua elevada velocidade de rotação.

Tendo em vista a redução de custos, os motores BLDC utilizados são motores de HD de computadores devidamente desmontados, adquiridos gratuitamente em lojas de assistência técnica. A plataforma Arduino mostrou-se bastante eficiente ao controlar um motor de HD, permitindo alterar a velocidade e controlar o tempo de giro. O microcontrolador permite a inserção de bibliotecas prontas (*libraries*) que trazem a programação simplificada. Além disso, o *electronic speed control* (ESC) utilizado já traz o circuito que controla o HD montado, restando apenas conectar os pinos corretamente e inserir o código (Figura 2-b).

DESENVOLVIMENTO OU MATERIAL E MÉTODOS OU PARTE EXPERIMENTAL

Pesou-se uma massa 0.10010 g de Poli(9-vinilcarbazola) (PVK/Aldrich), adicionou-se ao polímero uma massa de 0.00522 g do complexo luminescente $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TTA= 2-Tenoiiltrifluoroacetona). O polímero dopado com Eu^{3+} foi dissolvido em 30 ml de tetrahidrofurano (THF) à 50 °C sob agitação. A solução polimérica foi adicionada em alíquotas de 600 µl em substratos de vidro previamente cortados e com degrau de fita crepe de maneira que a espessura final do filme possa ser determinada através de perfilometria. Os substratos de vidro foram aderidos ao motor do *spin coater* por meio de uma fita adesiva 3M. Na primeira série de filmes produzidos, manteve-se fixa a rotação do *spin coater* em torno de 5000 rpm, medida através de um tacômetro calibrado e variou-se o tempo de rotação. Na segunda série de medidas, manteve-se fixo o tempo de rotação em 50 s e variou-se a velocidade de rotação. Após a formação dos filmes, estes foram levados à estufa com temperatura de 70 °C para evaporação completa do solvente. Em seguida, os filmes foram encaminhados para determinação da espessura via perfilometria (Taylor Hobson/Talystep), com medidas realizadas em triplicata. Os dados de alguns filmes são representados na Tabela 1. A Figura 3 mostra o aspecto dos filmes produzidos.

Tabela 1. Parâmetros dos filmes produzidos

Filme	Tempo de rotação (s)	Velocidade angular de rotação (rpm)	Espessura (µm)
1	10	5040	0,094
2	20	5040	0,065
3	30	5040	0,052
4	50	5040	0,037
5	50	1540	0,094
6	50	3440	0,074
7	50	4190	0,063
8	50	4540	0,031

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 Análise da espessura dos filmes produzidos

Com base nas medidas de espessura h , são construídos gráficos que relacionam essa grandeza com as variáveis tempo e velocidade

de rotação (Figura 4). Nota-se que a espessura dos filmes é inversamente proporcional ao tempo de giro e velocidade de rotação, conforme esperado, já que o aumento dessas grandezas intensifica a ação do fluxo da solução polimérica e evaporação do solvente.

A evolução temporal da espessura do filme sob a ação do *spin coater* pode ser aproximada na pela equação (1):

$$\frac{dh(t)}{dt} = -\alpha h(t) - \beta \quad (1)$$

onde $h(t)$ é a espessura do filme, t o tempo, α é um parâmetro proporcional ao quadrado da velocidade angular de rotação e β é um parâmetro de evaporação (Kern, Schuegraf, 2001). Tais constantes dependem das características da solução polimérica, tais como densidade, viscosidade e coeficientes de transporte de massa. A solução numérica da equação (1) apresenta comportamento para $h(t)$ compatível com os resultados experimentais. A correlação entre a espessura final do filme e a velocidade rotação geralmente é expressa por uma lei de potências do tipo:

$$h = \gamma \omega^{-b} \quad (2)$$

onde γ e b são constantes positivas. O ajuste dos pontos do gráfico da espessura em função da velocidade angular fornece um valor de $b=(0,58\pm0,28)$. Se a evaporação do solvente ocorre durante o giro do substrato (para solventes voláteis como o tetrahidrofurano), é esperado um valor de b próximo a 0,5, que está de acordo com o valor encontrado. O regime de evaporação rápida do solvente favorece a formação de filmes finos e ultrafinos, conforme os resultados da Tabela 1 (Kern, Schuegraf, 2001, Yimsiri, 2006).

4.2 Análise do desempenho do filme como um guia de onda

Dado o valor do índice de refração do PVK em torno de 1,696, o conjunto substrato de vidro/filme/ar pode formar um guia de onda planar. O guia de onda é formado por três meios dielétricos, tratados como homogêneos, lineares e

sem perdas. A permeabilidade magnética é constante e igual a μ_0 . A luz se propaga na direção $\mathbf{k}$ e a estrutura é considerada invariante na direção $\mathbf{j}$. O problema se resume à solução das equações de Maxwell para as condições de contorno e normalização de $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$. A solução de tais equações pode ser aproximada tomando o limite do modo transversal elétrico, ou seja: $\mathbf{E}=(0,E_y,0)$ e $\mathbf{H}=(H_x,0,H_z)$.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 n^2 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

A Figura 5 mostra um modelo de guia de onda planar. Para o caso do sistema em estudo, o dispositivo converte luz ultravioleta em luz visível na medida em que confina a radiação eletromagnética no interior do filme.

Entretanto, mesmo os filmes de maior espessura (1 e 5, conforme a Tabela 1), possuem espessura inferior à espessura de corte do modo fundamental, em torno de 130 nm para o modo transversal elétrico com $\lambda = 632.8$ nm. Dessa forma, os filmes ultrafinos não são indicados para o confinamento de radiação eletromagnética (Figura 6-a). É possível simular o desempenho de filmes mais espessos, com h igual a 500 nm, por exemplo. Nas figuras 6-b a 6-d, observa-se o confinamento dos vetores $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ e $\mathbf{P}$, com $\mathbf{P}=\mathbf{E} \times \mathbf{H}$, todos calculados em $t=0$. O módulo desses vetores cai exponencialmente na medida em que nos afastamos da camada polimérica. Conforme o esperado, o vetor de Poynting aponta na direção da densidade do fluxo de energia.

CONCLUSÕES:

Neste artigo, foi descrito o desenvolvimento de um *spin coater* utilizando-se a plataforma Arduino. O equipamento mostrou-se eficaz na produção de filmes ultrafinos de elevada transparência com espessuras variando entre 31 e 94 nm. Embora estes filmes não sejam capazes de confinar radiação eletromagnética em virtude de sua baixa espessura, podem ser produzidos filmes mais espessos por meio do controle da viscosidade da solução polimérica ou adição de múltiplas camadas. Outra perspectiva futura é o desenvolvimento de guias de onda simétricos com uma camada de índice de refração maior entre duas camadas de índice de refração menor, como as fibras ópticas, que possuem a espessura de corte do modo fundamental igual a zero.

REFERÊNCIAS:

1. Aguilar, R. G.; López, J. O. *Latin-American Journal of Physics Education*, **2011**, 5, 368.
2. Boudrioua, A. Photonic Waveguides. ISTE, **2010**.
3. Carnall, W.T., Crosswithe, H.; Crosswithe, H.M.; "Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF_3 ", Argonne National Lab. Argonne Illinois, 4493, **1977**.
4. Felderhof, B. Radiation from a semi-infinite unflanged planar dielectric waveguide. In: MAROWSKY, G. (Ed.). *Planar Waveguides and other Confined Geometries*. Springer New York, **2015**.
5. Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. *Polym. Eng. Sci.*, **1998**, 38, 2039.
6. Hasegawa, Y. *et al.* Applied Physics Letters, **2003**, 83, 3599.
7. Kawano, K.; Kitoh, T. Introduction to Optical Waveguide Analysis. John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
8. Kern, W.; Schuegraf, K. K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. In: SESHAN, K. (Ed.). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. Second edition. Norwich, NY: William Andrew Publishing, **2001**.

9. Liang, H. *et al.* Materials Letters, **2005**, 59, 4030.
10. Liu, H.-G. *et al.* Journal of Luminescence, **2004**, 110, 11.
11. Malta, O.L *et al.* Journal of Luminescence, **1997**, 75, 255.
12. Malta, O.L; Santos, M.A.C.; Thompson, L.C.; Ito, N.K., Journal of Luminescence, **1996**, 69, 77.
13. Mesquita, M.E.; de Sá, G.F.; Malta, O.L; Journal Alloys and Compounds, **1997**, 250, 417.
14. Moynihan, S. *et al.* Optical Materials, **2007**, 29, 1821.
15. Quinten, M. *A Practical Guide to Optical Metrology for Thin Films*. Weinheim: Willwy-VCH, **2012**.
16. Rocha, F. S. da; Guadagnini, P. H. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, **2014**, 31, 124.
17. Rocha, F. S. da; Marranghello, G. F.; Lucchese, M. M. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, **2014**, 31, 98.
18. Sun, X. *et al.* Optics Communications, **2004**, 240, 75.
19. Tong, X. Fundamentals and design guides for optical waveguides. In: Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides. Springer International Publishing, **2014**.
20. Yimsiri, P.; Mackley, M. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61, 3496.
21. Zaharieva, J.; Milanova, M.; Todorovsky, D. Applied Surface Science, **2011**, 257, 6858.

Figura 1. Espectros de absorção e emissão do composto $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.

Figura 2. Evolução do protótipo de spin coater. A luminescência dos filmes em sob excitação ultravioleta é devida aos processos de transferência de energia entre o ligante orgânico e o centro metálico (Eu^{3+}) dopado no polímero.

Figura 3. Aspecto dos filmes produzidos no spin coater desenvolvido com plataforma Arduino (à esquerda). Nota-se maior uniformidade e transparência do filme e o degrau de deposição, evidenciado sob excitação ultravioleta. O filme da direita foi obtido por imersão não controlada do substrato na solução polimérica.

Figura 4. Parâmetros dos filmes produzidos.

Figura 5. Modelo de um guia de onda à base de Eu^{3+} convertendo luz ultravioleta (UV) em luz visível, com destaque para o composto luminescente cuja geometria é obtida por modelo Sparkle.

Figura 6. Solução das equações do guia de onda. As regiões destacadas correspondem ao substrato de vidro (em verde), filme luminescente (em vermelho) e superstrato de ar (em azul).