

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
BACHARELADO EM ENGENHARIA FÍSICA

CARLOS BALLARDIN BELTRAMI

**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS POLIMÉRICOS POR *DIP COATING***

PORTO ALEGRE

2019

CARLOS BALLARDIN BELTRAMI

**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS POLIMÉRICOS POR *DIP COATING***

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II
apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito para a obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Física

Orientador: Prof. Dr. Jonder Morais

PORTO ALEGRE

2019

CARLOS BALLARDIN BELTRAMI

**DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS POLIMÉRICOS POR *DIP COATING***

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II
apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito para a obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Física

Trabalho aprovado em ___ de _____ de ____.

Prof. Dr. Jonder Moraes (orientador)

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov (Banca)

Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha (Banca)

PORTO ALEGRE

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Jonder Moraes, por ter acreditado no meu potencial e por ter aceitado me orientar durante a execução desse trabalho, dando apoio, suporte, avaliações e conselhos durante todo o processo.

Agradeço ao professor Carlo Requião da Cunha por ter me ensinado boa parte das ferramentas mais valiosas que considero ter e que foram fundamentais na execução desse trabalho. Agradeço igualmente pelos inúmeros ensinamentos nas áreas de economia e física que, com certeza, expandiram meus horizontes e levarei comigo nas jornadas que estão por vir.

Agradeço ao professor Henri Boudinov pela ajuda nas primeiras caracterizações de filmes finos que produzi, por sempre ter sido um professor alegre e gentil ao ensinar e pelos inúmeros conselhos e histórias instigantes que me contou quando fui seu aluno.

Agradeço ao professor Marcelo Barbalho Pereira por ter sido meu orientador quando fui bolsista de iniciação científica, período em que adquiri conhecimentos valiosíssimos que tive a oportunidade de usar não só no laboratório de óptica, mas também nesse trabalho e que com certeza usarei fora da universidade

Agradeço a todos os professores da universidade, profissionais que me mostraram ter o compromisso de educar em prol de uma sociedade melhor. Com destaque ao professor Cristiano Krug, por zelar pelo curso de Engenharia Física e incentivar seus alunos a causarem impactos positivos na sociedade através do desenvolvimento da tecnologia e indústria do Brasil.

Agradeço a todos que ajudaram de alguma forma a impulsionar esse projeto, principalmente aos membros do setor de eletrônica, da oficina mecânica, do laboratório de espectroscopia de elétrons e principalmente ao Rodrigo Silva pelas inúmeras e exaustivas horas operando equipamentos de caracterização.

Por fim, agradeço imensamente e principalmente a minha família por terem me dado a oportunidade de estudar, terem me dado apoio em todos os momentos, pelo carinho e cuidado que tanto precisei durante essa jornada e por todos incentivos que me permitiram chegar até aqui.

RESUMO

Para suprir a demanda de filmes finos poliméricos de polivinilpirrolidona do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons um equipamento foi projetado e construído dentro das dependências do laboratório com a finalidade de torná-lo uma fonte de produção do material científico. Apresentam-se nesse trabalho todos os elementos físicos projetados e códigos escritos para um dispositivo capaz de fabricar filmes finos através do método de dip coating sem a presença de um usuário durante as etapas de produção. Após a concepção do dispositivo, foram fabricados vários conjuntos de amostras de filmes cujas espessuras foram mensuradas por quatro técnicas de análise distintas e os resultados foram apresentados e discutidos. Por meio dos dados gerados foi criado um programa de computador baseado em um algoritmo de *k-nearest neighbors* para estimar a espessura de um filme através de parâmetros de fabricação antes da execução do processo com a finalidade de orientação de usuário durante a operação do equipamento.

Palavras-chave: Dip coating. Dip coater. Filmes finos.

ABSTRACT

To meet the demand for polymeric thin films of polyvinylpyrrolidone from the Electron Spectroscopy Laboratory, an equipment was designed and built inside the laboratory facility in order to make it a source of production of scientific material. This work presents all the projected physical elements and codes written for a device capable of making thin films through the dip coating method without the presence of a user during the production steps. After the construction of the device, several sets of film samples were fabricated whose thicknesses were measured by four distinct analysis techniques and the results were presented and discussed. Through the generated data, a computer program based on a k-nearest neighbors algorithm was created to estimate the thickness of a film through manufacturing parameters prior to the execution of the process for the purpose of user guidance during the operation of the equipment.

Keywords: Dip coating. Dip coater. Thin films.

LISTA DE SÍMBOLOS

h_0	Espessura de filme fino
η	Viscosidade
V_0	Velocidade de remoção de substratos
ρ	Densidade do líquido
g	Aceleração da gravidade
γ_{LV}	Tensão superficial da interface líquido-vapor
E	Taxa de evaporação
L	Largura do substrato
r	Coefficiente de reflexão
p	Subíndice para grandezas referentes a polarização tipo p
s	Subíndice para grandezas referentes a polarização tipo s
E_I	Campo elétrico incidente
E_R	Campo elétrico refletido
δ	Fase do campo elétrico
Ψ	Orientação do vetor do campo elétrico
Δ	Diferença de fase entre os componentes de polarização
n	Índice de refração
s	Índice de refração do substrato
λ	Comprimento de onda
T_M	Curva envelope de máximo
T_m	Curva envelope de mínimo
d	Espessura de filme fino

I	Luz transmitida
I_0	Luz incidente
μ	Coefficiente de absorção
x	Espessura do material
t_i	Tempo de intervalo
v	Velocidade
a	Aceleração
m	Massa do polímero acrescentada na água
MM	Massa molecular do monômero
V	Volume de água em litros
M	Concentração da solução em mol/L
c	Constante
C	Constante
D	Constante

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de forças.....	4
Figura 2 – Processo de Dip Coating.....	4
Figura 3 – Comportamento esperado de espessura vs. velocidade em escala logarítmica.....	7
Figura 4 – Perfil de amostra gerado por perfilômetro Ambios XP-2.....	8
Figura 5 – Polarizações da luz.....	9
Figura 6 – Elipsometria.....	10
Figura 7 – Exemplo de espectro de transmissão com curvas TM e Tm desenhadas.....	12
Figura 8 – Transmissão de substrato.....	13
Figura 9 – Transmissão de substrato com filme.....	14
Figura 10 - Exemplos de funções de elementos gráficos.....	17
Figura 11 - Função de conexão.....	18
Figura 12 - Ordens de ações.....	18
Figura 13 - Transmissão de parâmetros de deposição.....	19
Figura 14 - Estrutura do programa.....	20
Figura 15 - Janela principal.....	21
Figura 16 - Janela de ajuste de posição.....	21
Figura 17 - Posicionamento do sistema.....	22
Figura 18 - Janela de informações de conexão.....	23
Figura 19 - Janela de informações gerais.....	23
Figura 20 - Módulo avançado.....	24
Figura 21 - Acelerações do porta-amostras.....	24
Figura 22 - Exemplo de simulação de movimento.....	25

Figura 23 - Esquemático eletrônico.....	25
Figura 24 - Fluxo de atividades para uma deposição.....	27
Figura 25 - Variação dos sinais do Arduino no tempo.....	28
Figura 26 - Esquemático de um motor de passo unipolar de cinco fios.....	29
Figura 27 - Aceleração do motor de passo.....	29
Figura 28 - Função que conta o tempo em intervalos menores de um segundo.....	30
Figura 29 - Descrição das partes do sistema mecânico.....	32
Figura 30 - Projeto da caixa.....	33
Figura 31 - Polímero do processo: polivinilpirrolidona.....	34
Figura 32 - Secagem estimulada por lâmpada	35
Figura 33 - Secagem dentro de tubo metálico aquecido.....	36
Figura 34 – Perfilometria das lâminas de vidro utilizadas.....	39
Figura 35 – Espessura vs. velocidade (Elipsometria, grupo de velocidade, secagem por luz)....	40
Figura 36 – Espessura vs. velocidade (Elipsometria, grupo de velocidade, secagem em tubo aquecido a 50°C)	41
Figura 37 – Espessura vs. velocidade (Elipsometria, grupo de velocidade, secagem em tubo aquecido a 80°C).....	42
Figura 38 – Espessura vs. ciclos (Elipsometria, grupo de ciclos, secagem por luz).....	43
Figura 39 – Espessura vs. ciclos (Elipsometria, grupo de ciclos, secagem em tubo aquecido a 50°C)	44
Figura 40 – Espectro de transmissão com curvas envelope desenhadas.....	45
Figura 41 – Espectro de transmissão de substrato puro e substrato com filme.....	46
Figura 42 –Diferença entre espectros (Figura 41 aumentada).....	46
Figura 43 – Previsor de espessuras.....	48
Figura 44 – Sistema em operação.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de ativação de fases do motor de passo.....	28
Tabela 2 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem estimulada por luz.....	39
Tabela 3 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem em tubo aquecido a 50°C.....	40
Tabela 4 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem em tubo aquecido a 80°C.....	41
Tabela 5 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de ciclos com secagem estimulada por luz.....	43
Tabela 6 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de ciclos com secagem em tubo aquecido a 50°C.....	44
Tabela 7 – Resultados das técnicas ópticas que utilizam espectrofotometria.....	47
Tabela 8 – Custos do sistema eletrônico.....	49
Tabela 9 - Custos do sistema mecânico.....	50
Tabela 10 - Custos de montagem da caixa.....	50
Tabela 11 - Custos dos materiais de deposição.....	50
Tabela 12 – Total de custos.....	51

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos.....	2
2.1	Objetivo geral.....	2
2.2	Objetivos de construção.....	2
2.3	Objetivos específicos.....	2
3.	Técnica de deposição.....	3
3.1	Dip Coating.....	3
3.2	Controle de espessura.....	4
4.	Técnicas de análise.....	8
4.1	Perfilometria.....	8
4.2	Elipsometria.....	9
4.3	Curvas envoltórias.....	11
4.4	Lei de Beer-Lambert.....	14
5.	Projeto e execução.....	15
5.1	Visão geral.....	15
5.2	Sistema de controle.....	16
5.3	Interface gráfica.....	16
5.4	Comunicação serial.....	17
5.5	Estrutura do programa.....	20
5.6	Sistema eletrônico.....	25
5.7	Programação do sistema eletrônico.....	26
5.8	Controle de movimento.....	27
5.9	Limites de velocidade.....	30
5.10	Controle da velocidade.....	31
5.11	Sistema mecânico.....	32
5.12	Caixa.....	33
5.13	Solução química.....	34
5.14	Sistemas de evaporação.....	34
5.15	Secagem estimulada por lâmpada.....	35
5.16	Secagem dentro de tubo metálico aquecido.....	36

6.	Avaliação de resultados.....	36
6.1	Resultados gerais.....	36
6.2	Grupos de caracterização.....	37
6.3	Perfilometria e elipsometria dos grupos de variação de velocidade.....	38
6.4	Perfilometria e elipsometria dos grupos de variação de ciclos.....	42
6.5	Análise por curvas envoltórias.....	44
6.6	Análise por Lei de Beer-Lambert.....	45
7.	Previsor de espessuras.....	47
7.1	Função do previsor.....	47
7.2	Método de previsão.....	48
7.3	O previsor.....	48
8.	Custos de projeto.....	49
8.1	Custos do sistema de controle por computador.....	49
8.2	Custos do sistema eletrônico.....	49
8.3	Custos do sistema mecânico.....	50
8.4	Custos da caixa do dispositivo.....	50
8.5	Custos dos materiais para deposição.....	50
8.6	Custos dos equipamentos para medição de espessura.....	51
8.7	Total de custos.....	51
9.	Conclusões.....	51
10.	Bibliografia.....	53
11.	Apêndice.....	55
11.1	Apêndice A - Imagem do sistema funcionando.....	55
11.2	Apêndice B - Código do sistema de controle e interface gráfica.....	55
11.3	Apêndice C - Código inserido no Arduíno.....	55

1. INTRODUÇÃO

Dip coating é um processo útil para a fabricação de filmes finos por ter baixos custos de operação e quase não desperdiçar insumos de produção, além da fácil escalabilidade do processo e a possibilidade de controlar a espessura final dos filmes.

Essas vantagens fazem a técnica ser utilizada tanto em laboratórios de pesquisa quanto em indústrias, e tem se tornado popular com o passar dos anos [1]. Visando isso, o Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻), que possui demanda por filmes finos de polivinilpirrolidona como material de pesquisa, adotou a técnica para produzir filmes finos.

O processo de *dip coating* é relativamente simples e pode ser feito manualmente, no entanto seu uso nessa condição compromete a reprodutibilidade e repetitividade da espessura do filme, que pode variar drasticamente, se tornando um problema quando se trata de um estudo científico.

Dessa forma, a motivação desse trabalho é desenvolver um sistema capaz de realizar o processo de forma automatizada e controlada, com a finalidade de produzir filmes finos uniformes, homogêneos e com espessura conhecida. Além disso, o projeto também almeja poupar tempo dos pesquisadores envolvidos com a produção, fazendo com que o dispositivo realize toda a deposição sozinho, sendo independente de qualquer interferência do usuário na decorrência do processo.

Por fim, o trabalho resultará em um novo recurso disponível para o laboratório e em um projeto que poderá ser utilizado futuramente por outras instituições mediante consulta ao repositório da universidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

O objetivo geral desse trabalho é projetar e construir um dispositivo capaz de executar os movimentos necessários envolvidos na fabricação de filmes finos pelo método de *dip coating*. Assim, ao término da execução deste projeto, o Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) terá em mãos um equipamento capaz de produzir filmes finos com as especificações necessárias para suas aplicações e estudos científicos.

2.2 Objetivos de construção:

Como objetivo de construção, o dispositivo deve ser programável por um *software* de computador cuja interface seja de fácil compreensão e capaz de ordenar que o dispositivo faça todo o processo de forma controlada e independente. O sistema deve executar todas as ações necessárias para a execução dos movimentos envolvidos no processo de deposição, assim como repetições, pausas ou qualquer outra função importante sem a presença do usuário. O dispositivo também deve oferecer controles manuais simples para operações independentes do computador com finalidades de testes rápidos, deposições simples e checagem de funcionamento.

Todo o projeto deve se manter dentro do orçamento do laboratório, assim como dentro das possibilidades de confecção e montagem das ferramentas disponíveis pelo mesmo e pela oficina da universidade.

2.3 Objetivos específicos:

Como o dispositivo será construído com foco na produção de filmes de polivinilpirrolidona, toda a construção do dispositivo será voltada para criar melhores condições de deposição para esse material. Um dos principais objetivos é a criação de um controle de espessura baseado na velocidade do processo, calibrado especialmente para as deposições em questão.

3. TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO

3.1 *Dip coating*:

Dip Coating é um método de fabricação de filmes finos bastante conhecido no meio científico e industrial. Mesmo que a primeira patente relacionada tenha sido feita em 1939 [2], o método continua sendo usado devido a vantagens como baixo custo, baixo desperdício de recursos, fácil operação e escalabilidade.

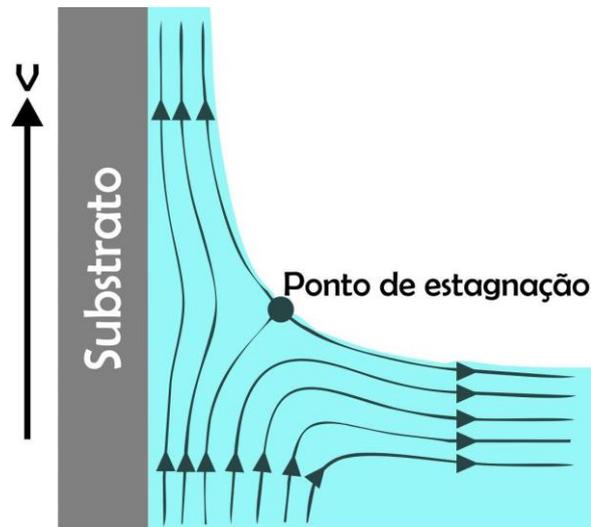
Tradicionalmente o processo é caracterizado por quatro etapas. Para realizá-las são necessários: um recipiente com uma solução química que possibilite a formação de um filme fino após a evaporação de seu solvente, substratos que servirão de base para a fabricação dos filmes, um sistema mecânico capaz de realizar movimentos ao longo de um eixo linear e um sistema de secagem.

Com esses materiais arranjados para iniciar a fabricação, como primeira etapa do processo o sistema mecânico mergulha um ou mais substratos no recipiente contendo a solução química. Na segunda etapa, os substratos ficam no recipiente o tempo suficiente para interagirem com o fluido, e depois, como terceira etapa, são removidos com velocidade conhecida. [3]

Durante a remoção, a solução química escorre dos substratos lentamente ao passo que vários conjuntos de forças interagem entre si. Essas forças podem ser classificadas como forças de drenagem, que atuam para mover o líquido de volta para o recipiente, e forças de arrasto, que tentam reter o líquido no substrato. As forças de arrasto causam uma resistência do fluido ao escoamento, o que acarreta na permanência de uma camada fina de solução nas superfícies dos substratos e que cuja espessura é determinada pelo equilíbrio entre as forças atuantes. [4]

Na figura 1 é possível observar um diagrama de forças que representa o processo na etapa de remoção. Na parte do substrato que está saindo do banho da solução pode-se observar um ponto conhecido por ponto de estagnação, onde o balanço entre as forças de drenagem e arrasto se igualam. [2]

Figura 1 – Diagrama de forças

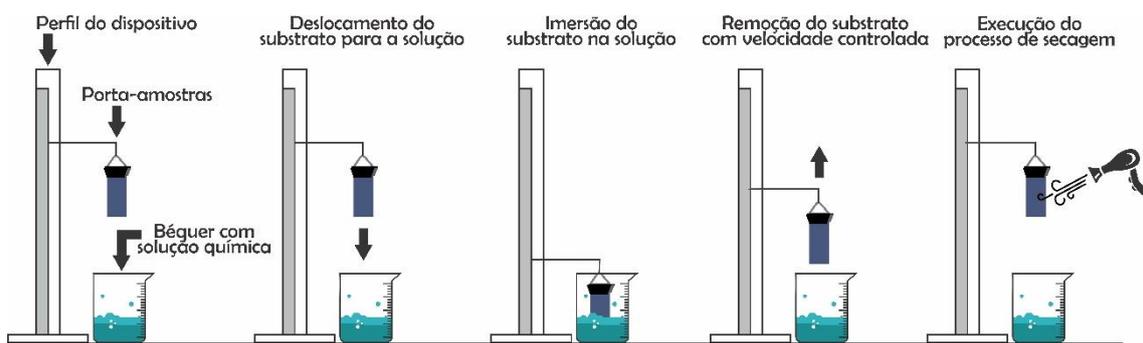


Fonte: próprio autor e [2].

Como quarta etapa, os substratos passam por um processo de secagem, o solvente da solução química evapora deixando depositado sobre os substratos um filme sólido e homogêneo feito pelo soluto da solução. A evaporação pode ser a temperatura ambiente ou estimulada por processos como, por exemplo, aquecimento ou aplicação de fluxo intenso de ar.

Após as quatro etapas o processo de recobrimento é concluído e os filmes estarão prontos. A figura 2 exhibe o processo descrito de forma simplificada.

Figura 2 – Processo de *Dip Coating*



Fonte: próprio autor.

3.2 Controle de espessura:

Existe uma série de parâmetros que influenciam no valor final da espessura dos filmes fabricados. Desde fatores ambientais a grandezas diretamente ligadas a execução do processo, muitos elementos podem alterar o valor final da espessura de um filme fabricado por esse método. Alguns desses fatores são possíveis controlar, outros apenas lidar.

A temperatura ambiente, por exemplo, é um fator que provoca variações nas espessuras dos filmes finos. É esperado que processos de fabricação submetidos a temperaturas elevadas gerem filmes mais espessos que os fabricados a temperaturas mais baixas. [1] Da mesma forma, a umidade do ar também pode influenciar a fabricação, pois como o solvente utilizado na solução química muitas vezes é água, o valor da umidade pode interferir na taxa de evaporação durante o processo de secagem. Esses fatores ambientais são de difícil controle, mas como influenciam o processo eles devem ser levados em conta. Seus efeitos devem ser corrigidos através da alteração de parâmetros controláveis.

É possível alterar a espessura dos filmes finos pelo grau de dissolução ou viscosidade de uma solução. Quanto maior for a concentração do soluto da solução química, mais espessos serão os filmes fabricados através dela. [1] O mesmo ocorre com o aumento da viscosidade. Apesar de ser um controle relativamente fácil e simples, isso acarretaria na necessidade de uma solução diferente para cada espessura alvo, o que é trabalhoso e dispendioso. Conseqüentemente essa opção não é usada no controle de fabricação, no entanto há a possibilidade.

O controle mais simples, e, portanto, mais explorado, é a velocidade de remoção dos substratos. Esse parâmetro pode ser facilmente controlado e alterado a cada deposição através do *software* que controla o movimento do sistema mecânico utilizado para realizar a deposição. O controle desse parâmetro dá acesso aos três regimes de deposição conhecidos da técnica de fabricação, pois eles se manifestam de acordo com a magnitude da velocidade empregada. São eles: regime viscoso, de drenagem e capilar.

O modelo viscoso é dominante quando a velocidade de retirada do substrato V_0 e a viscosidade do líquido η são altas o suficiente para diminuir a curvatura do menisco formado durante a remoção do substrato. A espessura do filme depositado h_0 é definida pelo equilíbrio entre a força gravitacional (ρg) e a resistência do fluido ao escoamento (ηV_0). Nessa condição, o processo pode ser modelado analiticamente através da equação (1) onde ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e c_1 é uma constante cujo valor é próximo de 0,8 para fluídos newtonianos. [2]

$$h_0 = c_1 \sqrt{\frac{\eta V_0}{\rho g}} \quad (1)$$

O regime de drenagem é encontrado em velocidades em torno de 1 a 10 mm/s, caso frequente em deposições por processos sol-gel. Nesse modelo, a espessura do filme depositado também é influenciada pela tensão superficial, o que faz com que a equação (1) seja modulada pela razão entre a viscosidade e a tensão superficial da interface líquido-vapor γ_{LV} , o que a transforma na equação (2), onde c_2 é aproximadamente 0,94. [2]

$$h_0 = c_2 \frac{(\eta V_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2)$$

Essa equação foi deduzida por Landau e Levich para fluídos newtonianos. De acordo com a literatura científica, essa equação descreve a espessura de filmes produzidos por *dip coating* relativamente bem. No entanto, em casos como altas taxas de evaporação, velocidades de retirada do substrato menores que 0,1 mm/s ou outras situações extremas esse modelo não consegue descrever a espessura dos filmes corretamente. [2]

Em casos de velocidades extremamente baixas a deposição acontece segundo o modelo capilar, onde a evaporação e efeitos capilares governam a taxa de deposição. Nesse regime uma tendência inversa é observada, a velocidade de retirada do substrato passa a influenciar de forma inversamente proporcional à espessura dos filmes. Em outras palavras, quanto menor a velocidade, maior será espessura. A equação (3) descreve esse regime, onde h_0 é a espessura do filme, E é a taxa de evaporação, L a largura do substrato, V_0 a velocidade de remoção do substrato e c_3 uma constante. [1]

$$h_0 = c_3 \left(\frac{E}{LV_0} \right) \quad (3)$$

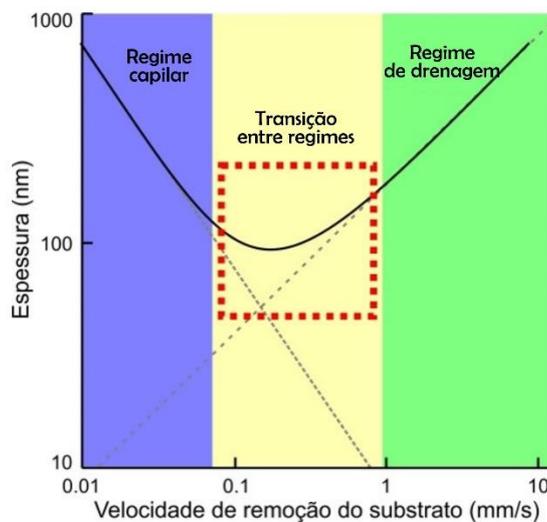
O regime capilar acontece de uma forma diferente dos outros modelos. Normalmente a evaporação do solvente acontece através da superfície do material até que a maior parte do solvente seja removida e o líquido retido no substrato se torne um filme tipo gel, depois uma pequena parte do solvente costuma continuar retida dentro do filme, que vai evaporando lentamente através da difusão pela superfície. [4]

No caso do regime capilar esses mecanismos também acontecem, mas um outro, devido à baixa velocidade de remoção do filme, se torna evidente. Nessa condição a maior parte do processo de secagem acontece antes do substrato ser removido totalmente do banho. O solvente evapora mais facilmente nas regiões de maior área de contato com ar, ou seja, nas bordas, principalmente na região superior onde começa o filme, por evaporar mais rapidamente essas áreas ficam mais concentradas em soluto que as outras, isso acaba puxando a solução das áreas

ao redor devido a efeitos da tensão superficial. Quando essas áreas se tornam um filme seco, uma força capilar surge fazendo com que solução penetre no filme seco resultando no crescimento da espessura do filme depositado. [4]

Observando as equações que descrevem os regimes de deposição, espera-se encontrar um gráfico de espessura versus velocidade como o da figura 3.

Figura 3 – Comportamento esperado de espessura vs. velocidade em escala logarítmica



Fonte: próprio autor, dados do gráfico [2]

É possível observar claramente o comportamento dos regimes, exceto em um intervalo de velocidade entre 0,1 e 1 mm/s. Nessa região ambos os modelos tem influência, resultando em uma superposição entre os dois. Nesse intervalo de velocidades é onde podem ser depositados os filmes de menor espessura, portanto é uma região de interesse para fabricação. No entanto, não é muito claro como utilizá-la de forma analítica nem quais são os valores exatos de onde ficam as fronteiras onde cada modelo pode ser utilizado isoladamente. Os valores das constantes também não são conhecidos e devem ser encontrados experimentalmente. Devido a esses problemas, para estimar a espessura dos filmes antes da fabricação, um previsor de espessuras baseado em um algoritmo de *k-nearest neighbors*, descrito na seção 7, foi criado. Ele relaciona parâmetros de fabricação com espessuras de filmes, com a finalidade de orientar o usuário sobre quais parâmetros utilizar nas fabricações de amostras.

Além da velocidade, existe uma segunda opção de controle de espessura. É possível ter certo controle através do número de vezes que uma amostra é submetida ao processo. O número de repetições impacta diretamente na espessura final do filme, que aumenta de forma linear a

cada ciclo. Não é uma opção tão versátil quanto é o controle através da velocidade do processo, no entanto é uma forma simples e funcional que facilita, principalmente, a fabricação de filmes espessos.

4. TÉCNICAS DE ANÁLISE

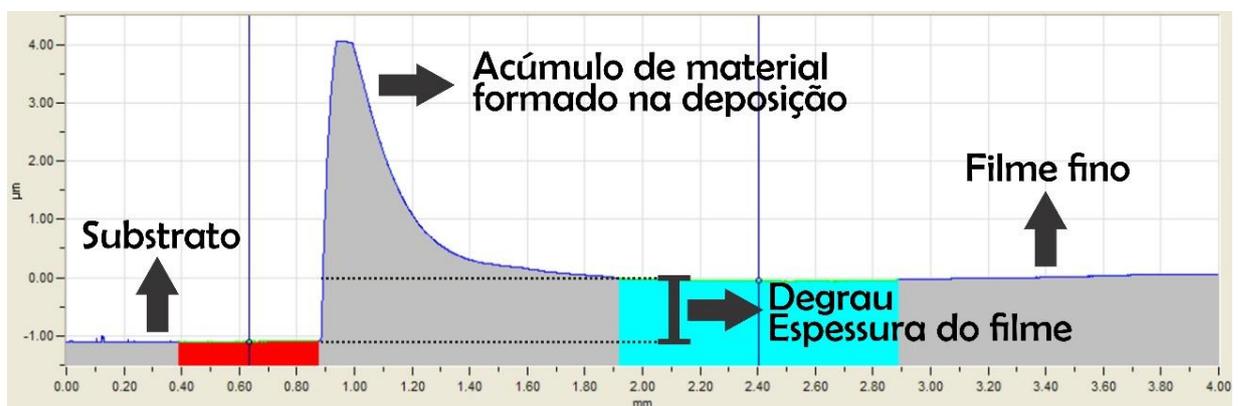
4.1 Perfilometria de contato

Perfilometria de contato é um método que utiliza uma agulha para obter informações da superfície de um material. Movendo-a ao longo de um eixo horizontal é possível fazer a detecção do relevo de uma amostra e descobrir informações importantes como espessuras de filmes, rugosidade de superfícies e ver o perfil topográfico do material ao longo de uma direção.

Isso é possível porque o equipamento fica medindo constantemente a força que a amostra empurra de volta a agulha enquanto o equipamento tenta manter sempre a mesma força aplicada no material durante a varredura da superfície. As variações do eixo vertical são salvas e posteriormente os dados gerados são utilizados para reconstruir o perfil medido durante a corrida, como pode ser visto na figura 4. [5]

Essa técnica é muito útil para determinar espessura de filmes finos, desde que o substrato não apresente oscilações bruscas e o filme seja duro o suficiente para não ser riscado pela agulha. Dessa forma, a medida pode ser feita em uma região de transição na amostra em que de um lado tenha somente o substrato e do outro o filme depositado, como um degrau. Medindo a altura do degrau pode-se ter o valor da espessura do filme.

Figura 4 – Perfil de amostra gerado por perfilômetro Ambios XP-2



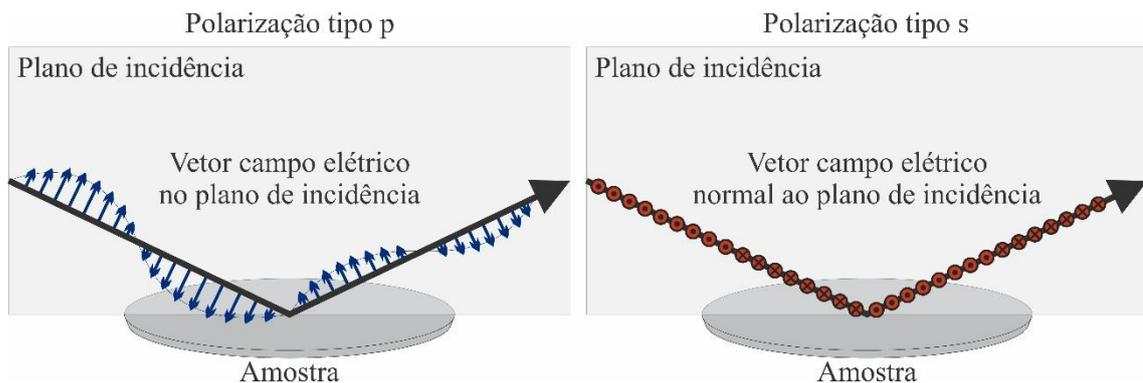
Fonte: próprio autor.

4.2 Elipsometria

Elipsometria é uma técnica que explora propriedades ópticas de materiais para caracterização de superfícies e filmes finos. Através da medição de mudanças de fases e amplitudes de um feixe de luz refletido por uma amostra, é possível determinar grandezas como índice de refração, coeficiente de extinção e espessura.

Sabendo que um feixe de luz pode ser descrito por duas polarizações principais, uma chamada de polarização tipo p, onde o vetor do campo elétrico da onda oscila no plano de incidência do feixe, e outra polarização tipo s, onde o vetor do campo elétrico oscila com orientação normal ao plano, a técnica toma como base as diferenças de amplitude e fase que as polarizações apresentam após interagirem com uma superfície para extrair as informações desejadas. [6]

Figura 5 – Polarizações da luz



Fonte: próprio autor.

Considerando que o coeficiente de reflexão (r) para cada polarização pode ser descrito pela razão entre os vetores do campo elétrico incidente (\mathbf{E}_I) e refletido (\mathbf{E}_R) como na equação 4, a razão dos coeficientes de reflexão para as polarizações p e s descreve, portanto, as mudanças de fase e amplitude que a luz sofre ao ser refletida pela amostra para as duas polarizações. Essa razão é descrita na equação 5. [7]

$$r \equiv \left(\frac{\mathbf{E}_R}{\mathbf{E}_I} \right) \quad (4)$$

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\left(\frac{\mathbf{E}_R}{\mathbf{E}_I} \right)_p}{\left(\frac{\mathbf{E}_R}{\mathbf{E}_I} \right)_s} \quad (5)$$

Sabendo que $\mathbf{E} = |\mathbf{E}|e^{i\delta}$, onde δ é a fase do campo elétrico, e que $\tan(\Psi) = |\mathbf{E}_p|/|\mathbf{E}_s|$, onde Ψ é a orientação do vetor do campo elétrico, a equação 5 se transforma na equação 6. [7]

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\tan \Psi_R e^{i(\delta_p^R - \delta_s^R)}}{\tan \Psi_I e^{i(\delta_p^I - \delta_s^I)}} \quad (6)$$

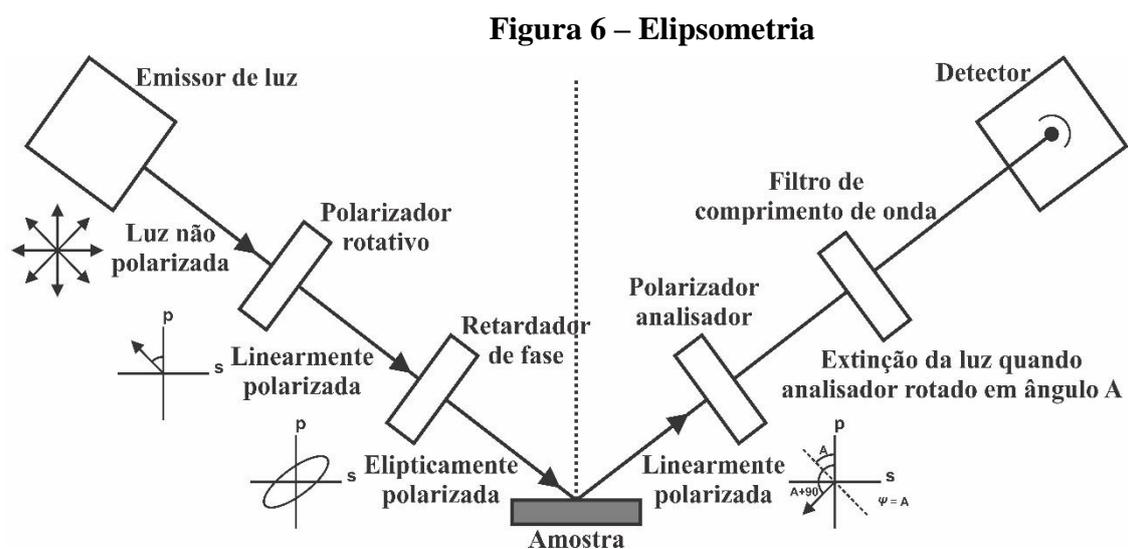
Considerando Δ como a diferença de fase entre os componentes de polarização, $\Delta = (\delta_p - \delta_s)$, a equação 6 pode ser representada pela equação 7.

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\tan \Psi_R e^{i(\Delta^R)}}{\tan \Psi_I e^{i(\Delta^I)}} \quad (7)$$

Se a luz for emitida com polarização linear com orientação do vetor do campo elétrico a $\pm 45^\circ$ em relação ao plano de incidência, a equação 7 se tornará mais simples, pois nessa condição $|\mathbf{E}_p^I|$ é igual a $|\mathbf{E}_s^I|$ e Δ^I é igual a zero o que faz o denominador ser igual a 1. Nessa condição a equação 7 toma a forma da equação 8. [7]

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi_R e^{i\Delta^R} \quad (8)$$

Para descobrir os valores de Ψ e Δ experimentalmente é necessário um arranjo físico constituído por uma fonte de luz, um polarizador, um retardador de fase e um analisador, como descrito na figura 6. [6]



Primeiro, em um dos braços do elipsômetro, luz é emitida por uma lâmpada. Essa luz é colimada e passa por um polarizador que a deixa linearmente polarizada. Em seguida, a mesma

passa por um retardador de fase que altera o estado de polarização anterior para um estado elíptico. A luz nesse estado incide sobre a amostra e é refletida para o outro braço do elipsômetro, que contém outro polarizador que atua como um analisador. Por fim, a luz chega a um detector para que sua intensidade possa ser mensurada. [6]

É possível determinar Ψ e Δ com esse sistema através da rotação do polarizador e analisador do sistema, pois quando a combinação do polarizador e retardador de fase gerar exatamente a polarização oposta à que a superfície da amostra gerar através da reflexão, a luz refletida acabará tendo uma polarização linear que é identificada pelo analisador quando sua orientação de transmissão estiver perpendicular à direção de oscilação do campo elétrico da luz, o que acarreta na extinção da luz no detector revelando o valor dos coeficientes. [6]

Variando o comprimento de onda, é possível fazer medidas espectrais e através disso obter uma curva de dispersão do material. Através da fórmula do polinômio de Cauchy é possível relacionar índice de refração com comprimentos de onda na faixa do espectro visível e obter os coeficientes do polinômio empiricamente. A formula pode ser encontrada na equação 9, onde A , B e C são constantes características de cada substância. [8]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (9)$$

Em equipamentos profissionais, os dados obtidos durante o processo de medição são enviados a um *software*, nesse projeto foi utilizado o *WinElli II*, dedicado a análise da técnica, onde é especificado pelo usuário como e do que é composta a amostra, o modelo de dispersão do material, a estimativa do índice de refração e a espessura caso a amostra apresentar filmes finos. Em sequência, o *software* faz uma regressão com esses parâmetros para encontrar a curva mais semelhante aos dados experimentais possível, e assim, encontrar valores de índice de refração e espessura mais acurados que a estimativa inicial. [8]

Como a análise utiliza uma regressão, o usuário deve ser cauteloso, pois há a possibilidade do programa encontrar soluções falsas. Por isso é recomendada atenção e, sobretudo, conhecimento sobre o material estudado para poder identificar possíveis erros.

4.3 Curvas envoltórias

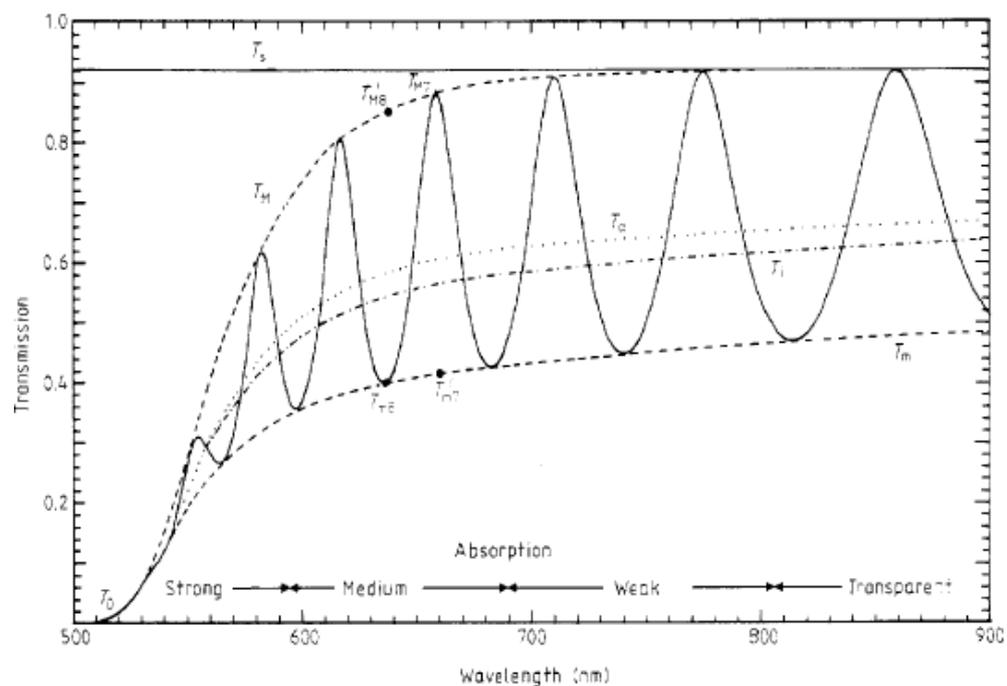
Esse método é apresentado detalhadamente no artigo Swanepoel, R. (1983) *Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon*. Ele é capaz de

determinar a espessura de filmes finos através do espectro visível de transmissão quando os mesmos apresentam franjas de interferência.

Como condições para que esse método seja válido, é necessário que o substrato seja transparente, que a espessura do substrato tenha muitas ordens de grandeza a mais que a do filme e que o filme tenha uniformidade e espessura adequadas para a formação de franjas de interferência. [9]

Para utilizar esse método, primeiro é preciso construir duas curvas conhecidas informalmente como envelopes. Uma delas, chamada de T_M , passa apenas pelos pontos de máximo das oscilações e a outra, chamada de T_m , passa apenas pelos pontos de mínimo, como pode ser observado na figura 7. [9]

Figura 7 – Exemplo de espectro de transmissão com curvas T_M e T_m desenhadas



Fonte: [9]

Com as curvas construídas, um roteiro matemático descrito pelas equações 10, 11 e 12 é seguido até encontrar o valor da espessura.

Primeiro é necessário encontrar os valores de índice de refração, isso pode ser feito de acordo com a equação 10. Onde s é o índice de refração do substrato e N é descrito na equação 11. [9]

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (11)$$

Na equação 11 T_M e T_m são os valores das curvas construídas previamente.

Utilizando os valores calculados anteriormente na equação 12 é possível determinar a espessura do filme. [9]

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (12)$$

Na equação 12 d é a espessura do filme, n_1 e n_2 são os índices de refração para dois máximos ou mínimos adjacentes calculados pela equação 10 para comprimentos de onda λ_1 e λ_2 . [9]

4.4 Lei de Beer-Lambert

Com um espectrofotômetro, a espessura dos filmes pode ser medida indiretamente através da lei de Beer-Lambert. A lei diz que há uma relação exponencial entre a luz incidente, a luz transmitida, o coeficiente de absorção da substância e a espessura do material.

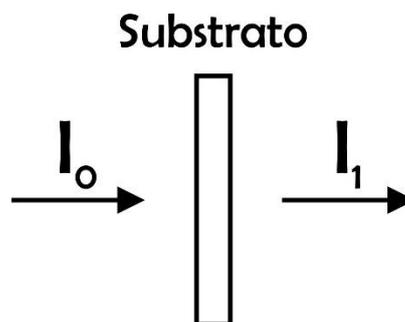
Essa relação é descrita através da seguinte equação:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\mu x} \quad (13)$$

Onde I é a luz transmitida, I_0 a luz incidente, μ o coeficiente de absorção e x a espessura do material.

A equação 13 serve para um sistema como o da figura 8.

Figura 8 – Transmissão de substrato



Fonte: próprio autor.

Esse sistema é diferente do necessário para esse trabalho, pois apresenta apenas um material. Portanto, alguns passos matemáticos devem ser feitos para ajustar o modelo à condição desejada, descrita na figura 9.

Figura 9 – Transmissão de substrato com filme



Fonte: próprio autor.

Considerando que I_0 é a luz incidente do espectrofotômetro e I_1 e I_2 são os feixes de luz transmitidos pelas amostras, podemos concluir que a razão entre I_0 e I_1 é a transmitância do substrato e a razão entre I_0 e I_2 é a transmitância do sistema vidro mais filme. Essas relações estão descritas nas equações abaixo, onde $\%T_S$ é a transmitância em percentual do substrato e $\%T_{SF}$ é a transmitância em percentual do substrato mais filme fino.

$$\frac{I_1}{I_0} \times 100 = \%T_S \quad (14)$$

$$\frac{I_2}{I_0} \times 100 = \%T_{SF} \quad (15)$$

Os valores de $\%T_S$ e $\%T_{SF}$ são medidos pelo espectrofotômetro e podem ser utilizados, por isso a modelagem será feita através desses valores. Nas próximas equações.

Sabendo que $\%T_{SF}$ é o produto entre as transmitâncias do filme e do substrato como na equação abaixo e que T_F é a transmitância do filme, é possível chegar na equação 21 através de uma série de passos matemáticos.

$$\%T_{SF} = \left[\frac{(\%T_S) \times (\%T_F)}{100} \right] \quad (16)$$

$$\frac{\%T_{SF}}{\%T_S} = \frac{(\%T_S) \times (\%T_F)}{\%T_S \times 100} = T_F \quad (17)$$

$$\frac{\%T_{SF}}{\%T_S} = \frac{\left(\frac{I_2}{I_0}\right)}{\left(\frac{I_1}{I_0}\right)} = \left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (18)$$

Como a única diferença entre I_1 e I_2 é a atenuação do filme, é possível relacionar as grandezas através da equação 19, onde μ_f é o coeficiente de absorção do filme.

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\mu_f x} \quad (19)$$

$$\frac{\%T_{SF}}{\%T_S} = e^{-\mu_f x} \quad (20)$$

Isolando a espessura da equação acima, chega-se na equação que relaciona os dados do espectrofotômetro com a espessura do filme, como demonstrado na equação 21.

$$\frac{\ln\left(\frac{\%T_{SF}}{\%T_S}\right)}{-\mu_f} = x \quad (21)$$

É através da equação 21 que é descoberto os valores de espessura por essa técnica de análise.

Para determinar o coeficiente de absorção dos filmes de polivinilpirrolidona, é possível usar amostras com espessuras caracterizadas por outras técnicas e isolar o coeficiente de absorção ao invés da espessura na equação 21. Outra forma possível é buscar pelo valor na literatura científica.

5. PROJETO E EXECUÇÃO

5.1 Visão geral

O dispositivo foi projetado para poder realizar um processo usual de *Dip Coating* com a possibilidade de realizar o processo múltiplas vezes em uma mesma amostra e também poder empregar aceleração no movimento do sistema. Essas opções dão ao dispositivo a possibilidade de não fazer apenas a deposição clássica, mas também de explorar novas possibilidades para formar filmes, como por exemplo, tentar corrigir a variação de espessura usual do processo ou tentar criar um perfil de espessura diferenciado na amostra.

O desenvolvimento do projeto foi dividido em partes. As partes mais importantes são um sistema mecânico para a execução dos movimentos, um sistema eletrônico para a operação

do sistema mecânico e um sistema de controle para receber especificações do usuário, dar informações e enviar ordens ao sistema eletrônico. Outras partes menores, como o invólucro do dispositivo, as soluções químicas e o sistema de evaporação dos filmes também têm importância e foram desenvolvidas no decorrer desse projeto para que as deposições pudessem acontecer.

O dispositivo foi projetado para depender o mínimo possível do usuário. As únicas funções do operador são inserir as informações para a deposição, ligar o sistema de evaporação, determinar as posições de máximo e mínimo do percurso do porta-amostras e colocar e retirar as amostras do dispositivo. As informações requisitadas são os parâmetros de deposição, o usuário precisa informar a velocidade inicial do porta-amostras, por quanto tempo a amostra deve ficar banhada pela solução, por quanto tempo a amostra deve ficar parada em processo de evaporação do solvente, quantas vezes os ciclos de deposição devem ser repetidos, quais são os valores de aceleração, se houver, e em que partes do percurso devem ser empregadas. Caso o operador seja inexperiente ou apenas não saiba que parâmetros usar, o programa de computador pode ajudar a estimar parâmetros para a espessura desejada dos filmes através da análise de dados de resultados anteriores.

Além das funcionalidades citadas, o dispositivo gera simulações da movimentação do sistema mecânico, tem função de parada emergencial caso algum problema aconteça, oferece controle posicional manual e por software, exibe diversas informações úteis antes e durante as deposições e registra tudo o que foi feito em um histórico para eventuais consultas.

5.2 Sistema de controle:

O sistema de controle é um programa de computador que permite ao usuário enviar ordens ao dispositivo e receber informações sobre a deposição. Para que isso seja feito de forma mais simplificada e intuitiva, foi criada junto ao programa uma interface gráfica que conduz o usuário passo a passo até o início da deposição através de informações na tela. Com esse recurso os futuros usuários não precisarão operar o dispositivo através de linhas de código no terminal do computador, o que evitará diversas complicações. O código fonte desse programa se encontra no apêndice desse trabalho para consulta.

5.3 Interface gráfica

Para a criação da interface gráfica, foram explorados os recursos da biblioteca *Tkinter*, principalmente as funções de criação de janelas, botões, caixas de texto e entradas de valores.

Para programar essas funções é necessário primeiramente invocar a biblioteca e depois atribuir a função de janela principal a uma variável. A partir desse ponto é iniciada a construção da interface gráfica e é possível atribuir a outras variáveis funções de elementos gráficos e então posicioná-los na janela principal. Por fim, é necessário indicar o fim do código da interface indicando os valores das dimensões da janela e em que posição da tela o programa deve abrir.

Na figura 10 há um código simples com finalidade explicativa de como um programa desse tipo é estruturado. Indo além dessa estrutura, é possível construir códigos em que botões e entradas executem funções, abram outras janelas, alterem propriedades como, por exemplo, cores e textos ou até mesmo gerem outros elementos gráficos.

Figura 10 - Exemplos de funções de elementos gráficos

```

1  from tkinter import *           # Importar biblioteca
2
3  def f1():                       # Função definida para o botão de exemplo
4      valor = entrada1.get()      # Lê o valor escrito pelo usuário e insere na variável
5
6  janela = Tk()                  # Criar janela e iniciar inserção de elementos gráficos
7  janela.iconbitmap('ico.ico')   # Indicar ícone da janela
8  janela.title("Exemplo")       # Alterar título da janela
9
10 entrada1 = Entry(janela)       # Criar entrada de valores
11 entrada1.place(x=150, y=100)   # Posicionar local da entrada na janela
12
13 Label1 = Label(janela, justify = LEFT, text = 'Exemplo') # Criar caixa de texto
14 Label1.place(x=150, y=150)    # Posicionar texto
15
16 botoa1 = Button(janela, text = "Botão 1", width=25, command = f1) # Criar botão e designar função (executar f1)
17 botoa1.place(x=150, y=200)    # Posicionar botão
18
19 janela.geometry("300x300+110+200") # Definir tamanho da janela
20 janela.mainloop()             # Demarcar o fim do código da janela
21

```

Fonte: próprio autor.

5.4 Comunicação serial

O método usado para estabelecer uma comunicação serial no programa utilizando a linguagem *python* se baseia em declarar o uso da biblioteca *PySerial* e depois configurar a conexão. Todas as configurações foram determinadas previamente na fase de projeto, como taxa de transmissão a 9600 bps e tempo máximo de recepção a 1 segundo. A única propriedade que não é predefinida é a porta USB em que o dispositivo será conectado no computador. Se a conexão for limitada a apenas uma possível entrada o usuário terá de se certificar de que está conectando o dispositivo na porta correta, o que pode vir a ser um problema. Pensando nisso, foi desenvolvida uma função que busca pela porta em que o dispositivo está conectado quando o usuário executa o programa. A busca só para quando é estabelecida uma conexão ou quando é atingido um número limite de tentativas. O programa funciona normalmente se a conexão é bem-sucedida; se o dispositivo não for encontrado o programa envia uma mensagem de falha e só permite acesso as funções de simulação.

Na figura 11 é possível visualizar a função de busca de porta mencionada previamente.

Figura 11 - Função de conexão

```

1  import serial          # Chamar biblioteca
2
3  def conectar():        # Definir função
4      global ser, reconnect # Definir variáveis globais para interação com outras partes do código
5      com = 'COM1'
6      rcnn = 0
7      while int(com[3]) <= 12: # Tentar estabelecer uma conexão variando a porta serial (início na COM1 término na COM12)
8          try:            # Tenta estabelecer conexão
9              ser = serial.Serial(com, 9600, timeout=1)
10             reconnect = 0
11             break        # Caso conectar a função é interrompida e o código do programa continua
12         except:         # Caso a tentativa falhe é alterada a porta serial da variável com
13             com = com[:3] + str(int(com[3])+1)
14             rcnn = rcnn + 1
15         if rcnn == 36:
16             reconnect = 1
17             break
18

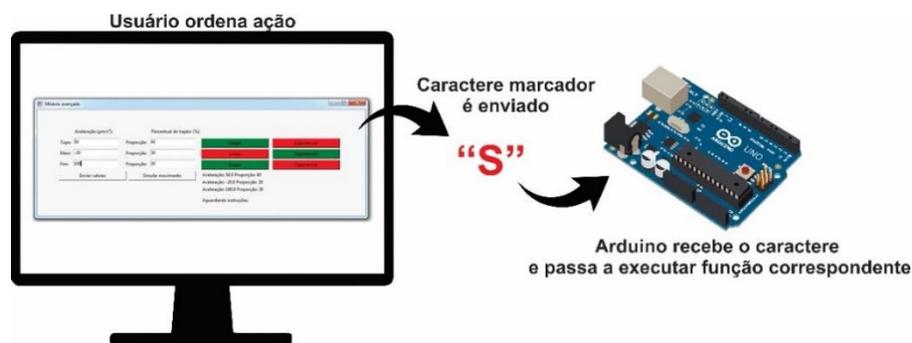
```

Fonte: próprio autor.

É relativamente simples fazer com que um programa receba e envie dados durante uma operação. No entanto, não é simples fazer com que a transferência de informações seja efetiva e sem erros ao longo do processo. Para que a troca tenha sucesso ambos os dispositivos devem estar sincronizados, no momento em que um estiver enviando dados o outro deve estar pronto para recebê-los e vice-versa. Tendo isso em vista, alguns artifícios foram introduzidos nos códigos do computador e Arduino para que a sincronia seja garantida.

Para enviar dados que ordenarão ações do usuário no dispositivo, como movimentar o porta-amostras, iniciar deposições ou informar que uma lista de parâmetros de deposição será enviada, o computador envia caracteres, como uma letra, que atuam como marcadores para determinar ações. Como o Arduino fica à espera dessas instruções e necessita delas para operar, a partir de sua inicialização ele fica constantemente lendo a porta serial. Quando ele recebe algum caractere especial que marca uma ação, ele passa a executar a função correspondente determinada no código.

Figura 12 - Ordens de ações



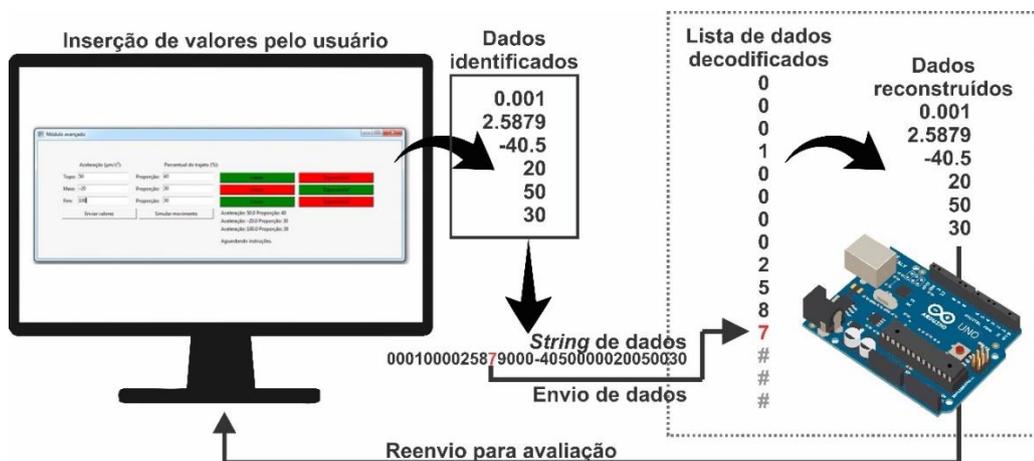
Fonte: próprio autor.

Quando a função desejada do usuário é enviar parâmetros de deposição, o computador precisa enviar uma pequena lista composta de números inteiros e com ponto flutuante para o Arduino. Para isso, uma abordagem diferente deve ser tomada para que os dados possam ser transmitidos, não basta simplesmente enviar os valores necessários utilizando as funções disponíveis. O primeiro indicador disso é o fato do Arduino receber apenas um caractere por vez, números que não podem ser representados apenas por unidades ou que necessitem casas decimais acabam não sendo transmitidos completamente.

A forma utilizada nesse projeto para realizar a transferência consiste em transformar os números tipo *int* e *float* em *strings* e depois juntá-los em uma única *string*, a partir disso os caracteres dessa variável final são lidos e enviados individualmente em sequência. Do outro lado da conexão, o Arduino fica esperando a recepção de um número determinado de valores. Quando eles chegam, são salvos imediatamente em uma lista. Após a transmissão estar completa, o Arduino decodifica os dados enviados de ASCII para números inteiros e passa a reconstruir os valores enviados transformando-os em números de ponto flutuante. Após a reconstrução, por questões de segurança, os números são reenviados para o computador para que sejam comparados com aqueles que foram inseridos pelo usuário. Todo esse processo ocorre em, aproximadamente, um segundo e caso haja divergências na comparação, o programa de computador avisa e impede o usuário de iniciar uma deposição, tendo este que ordenar o reenvio dos parâmetros.

O processo descrito está esquematizado na figura 13.

Figura 13 - Transmissão de parâmetros de deposição



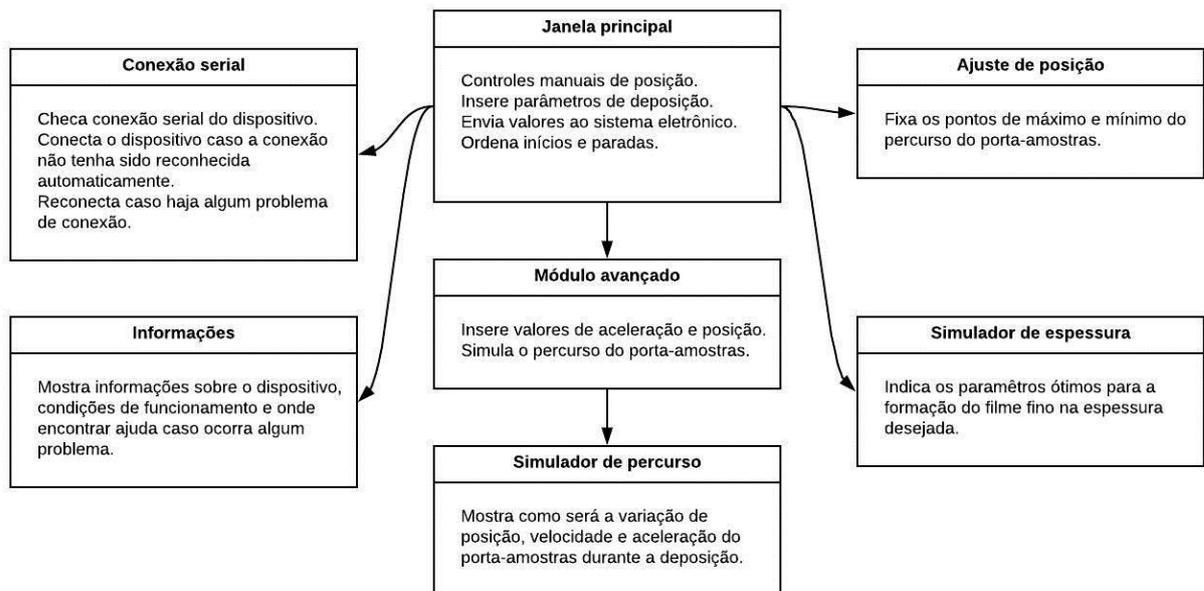
Fonte: próprio autor.

Esses métodos não são, necessariamente, os melhores modos de transmissão de dados e talvez existam formas mais eficientes. No entanto, eles se mostraram totalmente válidos, com baixíssima incidência de erros e com velocidades suficientemente rápidas e satisfatórias para esse projeto.

5.5 Estrutura do programa

Condensando todas as ideias apresentadas anteriormente com funções para processar as informações inseridas pelo usuário, o programa foi escrito e estruturado de acordo com as necessidades do processo de deposição e operação de maneira mais simplificada possível para o futuro operador. Como descrito na figura 14, o programa foi dividido em uma série de janelas. O programa inicia na janela principal, local reservado para programar e dar início a deposições de *Dip Coating* de modo clássico, além de dar acesso as outras funcionalidades.

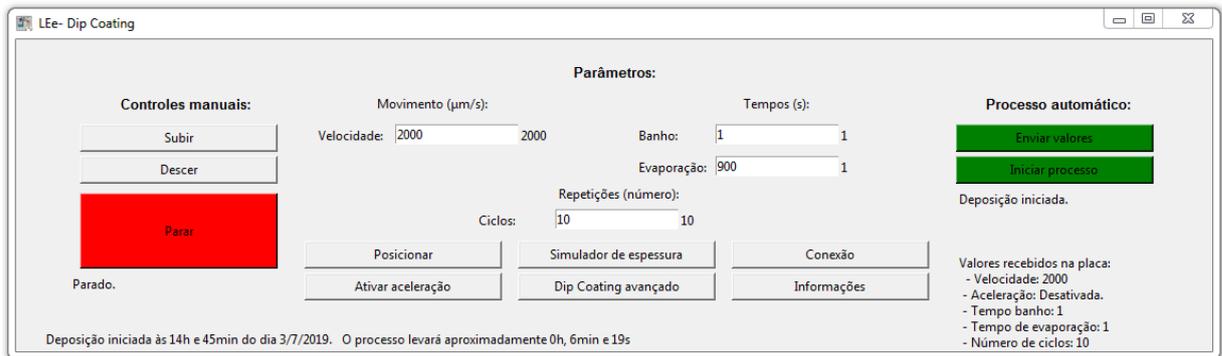
Figura 14 - Estrutura do programa



Fonte: próprio autor.

A janela principal é a responsável por dar início as deposições e faz isso conduzindo o operador através das etapas de preparação até a inicialização com textos explicativos na tela.

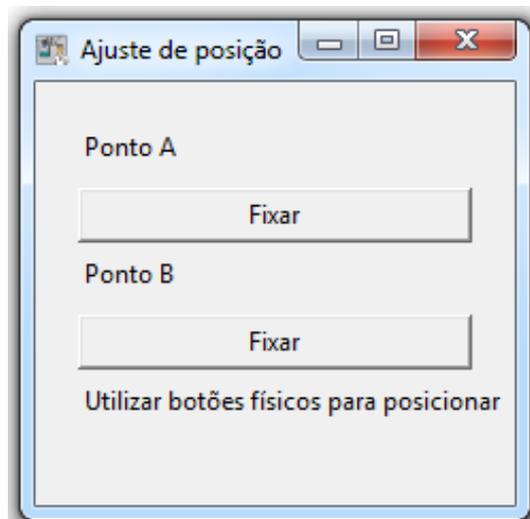
Figura 15 - Janela principal



Fonte: próprio autor.

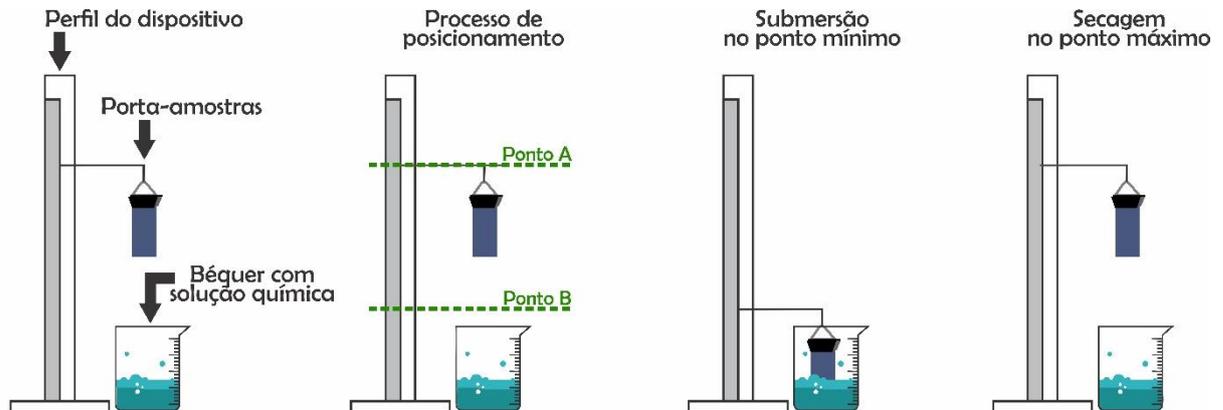
Paralelo a isso, o programa verifica se o dispositivo está devidamente conectado. Ele bloqueia as funções principais e avisa o usuário através da janela principal se não houver conexão. Se a conexão estiver normal, avisos na janela principal pedirão para o usuário enviar os parâmetros de deposição através do botão “Enviar valores” e ajustar as posições verticais de máximo e mínimo do percurso do porta-amostras entrando na janela “Ajuste de posição” através do botão “Posicionar”.

Figura 16 - Janela de ajuste de posição



Fonte: próprio autor.

Figura 17 - Posicionamento do sistema



Fonte: próprio autor.

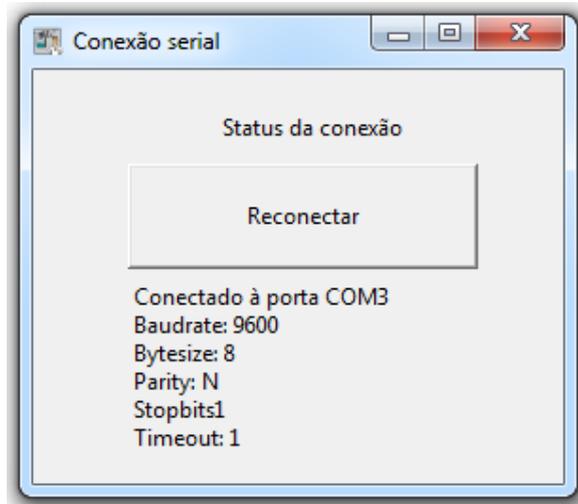
Depois de feitos todos os passos, é possível iniciar uma deposição através do botão “Iniciar processo”. Quando esse botão é acionado, além do envio do comando para o sistema eletrônico, o programa fornece ao usuário informações como a data e hora de início, tamanho do percurso do porta-amostras e a estimativa de tempo que levará para o processo se completar, além de salvar todos parâmetros de deposição em um arquivo de histórico.

Por meio da janela principal também é possível ajustar a posição do porta-amostras através dos botões “Subir” e “Descer” quando nenhum processo estiver em andamento e o porta-amostra já tiver posições de máximo e mínimo de percurso definidas. Além disso, é possível interromper qualquer processo com o botão “Parar” e acessar outras funcionalidades do programa, como acessar as janelas de informação de conexão e de informações gerais do dispositivo.

Em qualquer janela, a cada ação realizada com êxito o respectivo botão se torna verde; em casos de falha se torna amarelo ou vermelho dependendo do problema encontrado.

As janelas informativas fornecem dados importantes. A janela de conexão permite que o usuário veja se o dispositivo está conectado, a que porta a conexão foi estabelecida e quais são as configurações utilizadas. Através dessa janela também é possível ordenar ou reiniciar o reconhecimento do dispositivo por parte do computador caso for detectado algum mal funcionamento na troca de informações ou o software tenha sido aberto antes do dispositivo estar fisicamente conectado.

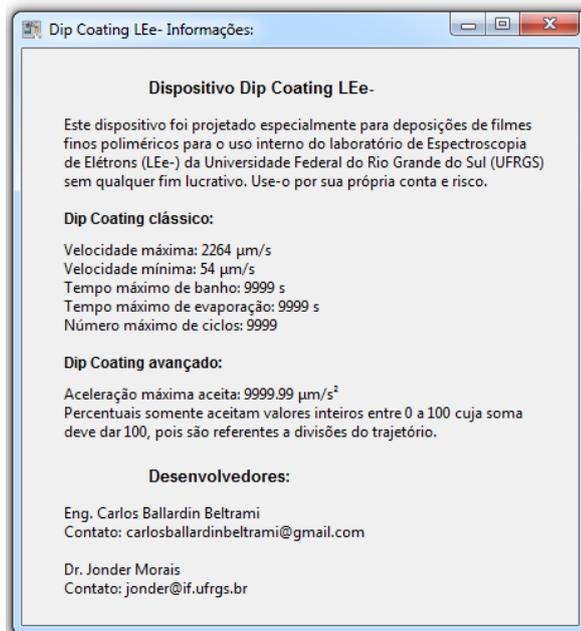
Figura 18 - Janela de informações de conexão



Fonte: próprio autor.

Na janela de informações gerais estão indicados os limites de operação do dispositivo, como velocidade e aceleração máximas e mínimas, tempos máximos de banho e evaporação e número máximo de ciclos, é possível encontrar também uma breve explicação da finalidade do equipamento e os nomes e contatos dos desenvolvedores.

Figura 19 - Janela de informações gerais



Fonte: próprio autor.

Através da ativação do botão “Dip Coating avançado”, situado na janela principal, a janela que dá acesso ao controle de aceleração do dispositivo é aberta.

Figura 20 - Módulo avançado

Aceleração ($\mu\text{m/s}^2$):

Topo: 50 Proporção: 40

Meio: -20 Proporção: 30

Fim: 100 Proporção: 30

Enviar valores Simular movimento

Linear Exponencial

Linear Exponencial

Linear Exponencial

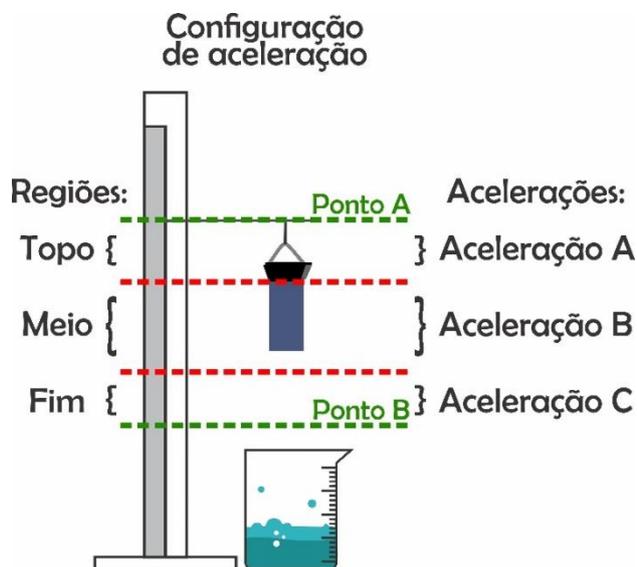
Aceleração: 50.0 Proporção: 40
 Aceleração: -20.0 Proporção: 30
 Aceleração: 100.0 Proporção: 30

Aguardando instruções.

Fonte: próprio autor.

Essa janela é uma espécie de módulo avançado de deposição que permite configurar até três acelerações possíveis para até três divisões do trajeto do porta-amostras, como indicado na figura 21.

Figura 21 - Acelerações do porta-amostras

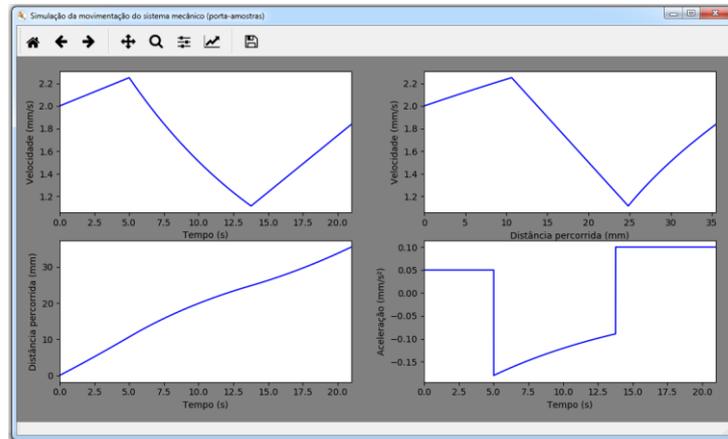


Fonte: próprio autor.

O usuário insere os dados e pode escolher se quer que a velocidade varie linearmente ou seguindo uma lei exponencial. Após isso o programa verifica se os dados inseridos são válidos e se estão nos intervalos de funcionamento. Se os dados respeitarem os limites fixados será permitido o acesso as simulações de movimento do porta-amostras ou o imediato envio deles para o Arduino.

A simulação leva em conta os passos discretos do motor a fins de gerar informações acuradas sobre o movimento do sistema físico.

Figura 22 - Exemplo de simulação de movimento

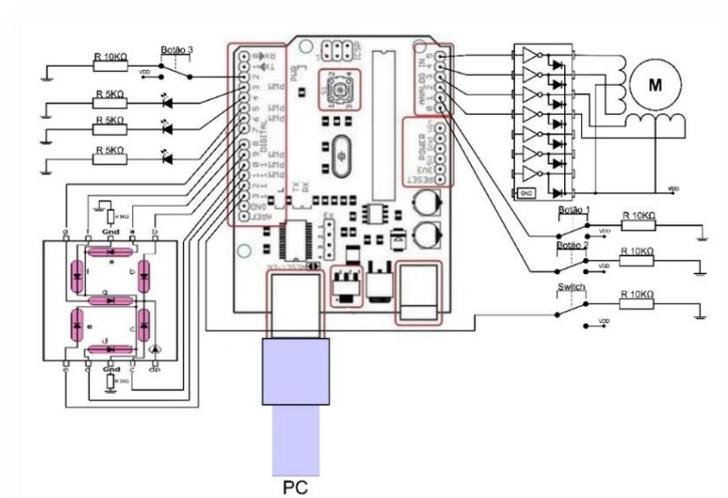


Fonte: próprio autor.

5.6 Sistema eletrônico

O sistema eletrônico é a ponte entre as ordens do usuário e a movimentação do porta-amostras, é também o responsável pela exata execução do roteiro da deposição de *Dip Coating*. É composto por uma placa programável Arduino Uno com microcontrolador ATmega328, um motor de passo unipolar de cinco fios modelo 28BYJ-48, um *stepper driver* ULN2003, três botões, três *leds*, um *display* 7 segmentos, um interruptor, resistores e fios. A figura 23 mostra como ele é constituído fisicamente.

Figura 23 - Esquemático eletrônico



Fonte: próprio autor, [10] e [11].

Cada componente tem uma funcionalidade específica. Os *leds* servem para mostrar o estado do dispositivo através de um código de cores. Um verde para indicar quando a deposição está concluída, um amarelo para indicar que alguma ação está sendo executada e um vermelho para indicar que o dispositivo foi parado pela função de emergência.

O *display* 7 segmentos serve para dar uma noção de tempo ao usuário, ele indica quantos ciclos de *Dip Coating* ainda faltam para a deposição se completar.

O interruptor serve para ativar uma função interna do dispositivo que faz com que o controle do porta-amostras seja inteiramente manual, ignorando qualquer ordem por parte do computador.

Os botões servem para a interação do usuário com o sistema eletrônico, dois deles servem para a movimentação manual do dispositivo, um para elevar o porta-amostras e outro para descê-lo, eles podem ser utilizados quando o interruptor estiver ativado ou quando a função de posicionamento foi chamada pelo sistema de controle. O terceiro botão serve para ativar um *interrupt* no programa do microcontrolador que invoca a função de parada emergencial.

O motor de passo serve para a movimentação do sistema mecânico e é energizado pelo Arduino através do *Stepper driver*, esses componentes atuam em conjunto para que o sistema eletrônico possa controlar a posição do porta-amostras.

O Arduino foi utilizado para processar as ordens do usuário e realizar as ações correspondentes indicadas na sua programação, também tem o papel de energizar os componentes eletrônicos quando estes precisam ser ativados.

5.7 Programação do sistema eletrônico

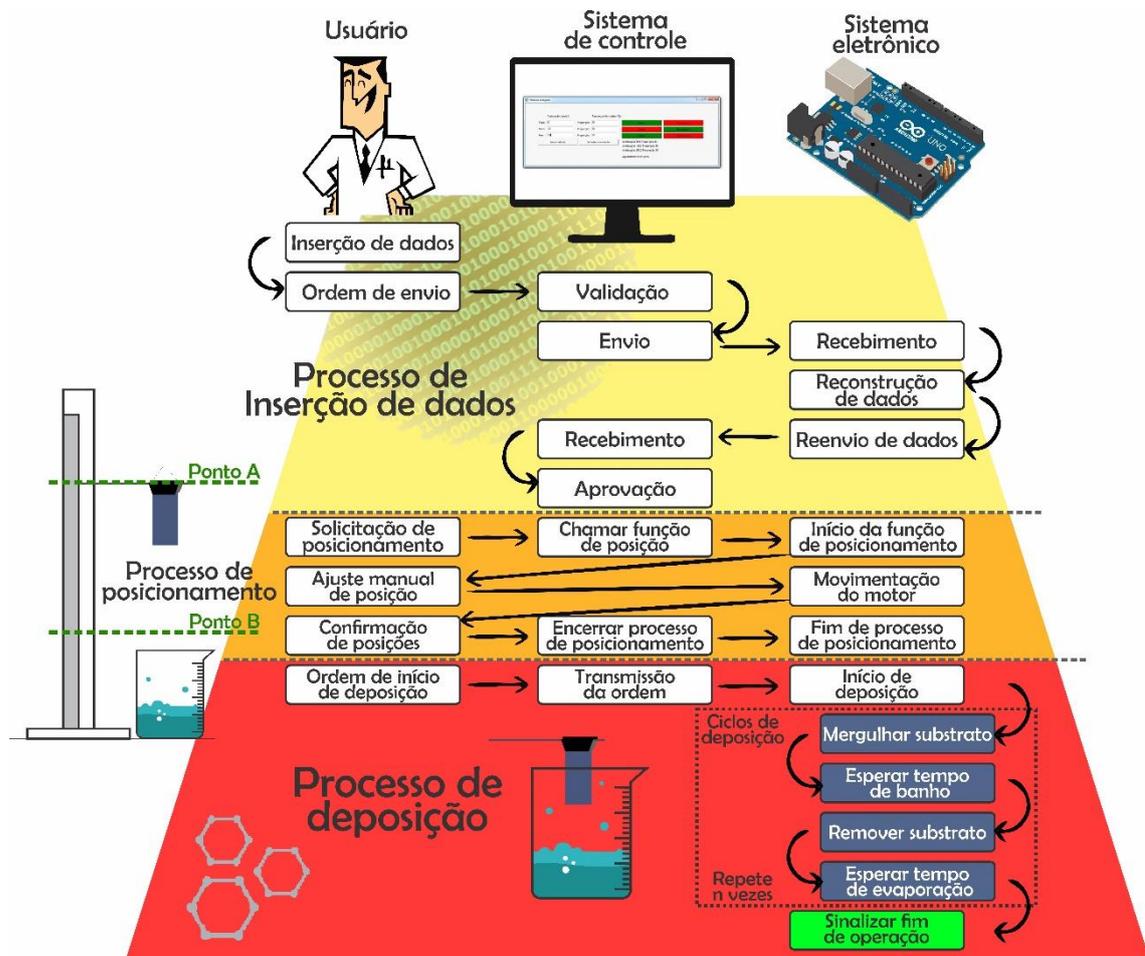
O principal elemento do sistema eletrônico é o Arduino. Ele é uma plataforma de prototipação rápida para sistemas eletrônicos, capaz de emitir e ler sinais digitais e analógicos, realizar cálculos, executar funções e se comunicar com computadores através de uma conexão serial via porta USB. A programação é feita através de uma IDE própria da placa, que interpreta códigos escritos em uma linguagem semelhante a C++ e, após compilar os programas, os envia para a memória do microcontrolador. [12]

Para interpretar as informações enviadas pelo computador, o programa da placa, que pode ser consultado no apêndice, faz com que o Arduino fique constantemente lendo a sua porta serial à espera de uma ordem do usuário. Quando ele identifica uma ordem específica, o interpretador do programa pula para uma parte do código onde consta a ação determinada e a

executa. Para auxiliar esse processo, várias funções internas foram escritas e cada uma delas desempenha alguma atividade necessária durante a operação do dispositivo. As principais funções executam ações como trocar dados, posicionar o sistema mecânico, movimentar o motor de passo, contar o tempo, ativar o *display* e seguir o roteiro da deposição.

A ilustração da figura 24 mostra as principais atividades que o sistema eletrônico desempenha em conjunto com o sistema de controle para executar uma deposição.

Figura 24 - Fluxo de atividades para uma deposição



Fonte: próprio autor.

5.8 Controle de movimento

Para movimentar o sistema mecânico é necessário energizar o motor de passo de forma correta. Corrente elétrica deve fluir nas bobinas do motor seguindo uma ordem correta de ativação e desativação de fases, caso contrário o motor pode mover-se inadequadamente ou até mesmo ficar estático. Para garantir o bom funcionamento, o Arduino foi programado para

seguir a ordem correta de ativação para o modo de operação conhecido como *full-step*, modo de operação que ativa ciclicamente duas fases por vez e que se repete a cada 4 passos.

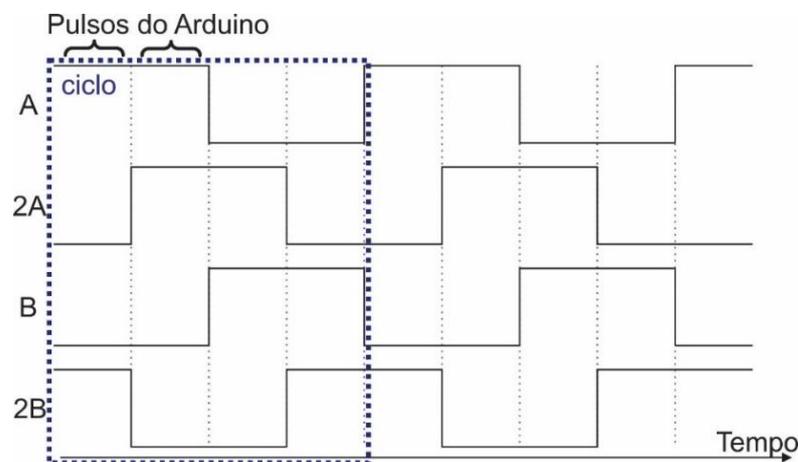
Tabela 1 - Tabela de ativação de fases do motor de passo

Passo cheio (<i>Full-step</i>)				
Passo	A	2A	B	2B
1	1	0	0	1
2	1	1	0	0
3	0	1	1	0
4	0	0	1	1

Fonte: [13]

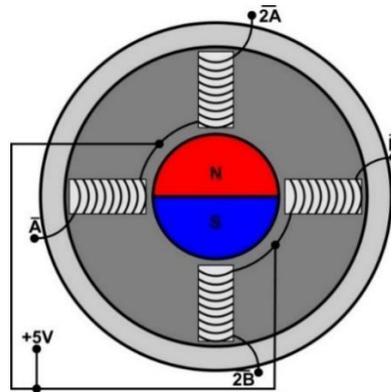
O programa da placa faz com que o Arduino ative suas portas ciclicamente seguindo uma ordem crescente de passos para movimentos em um sentido e decrescente para o sentido oposto. Cada troca de passo é feita depois que o Arduino contabilizou um período de tempo determinado, esse período é calculado para que a velocidade final do sistema mecânico seja a solicitada pelo usuário na programação da deposição.

Figura 25 - Variação dos sinais do Arduino no tempo



Fonte: próprio autor.

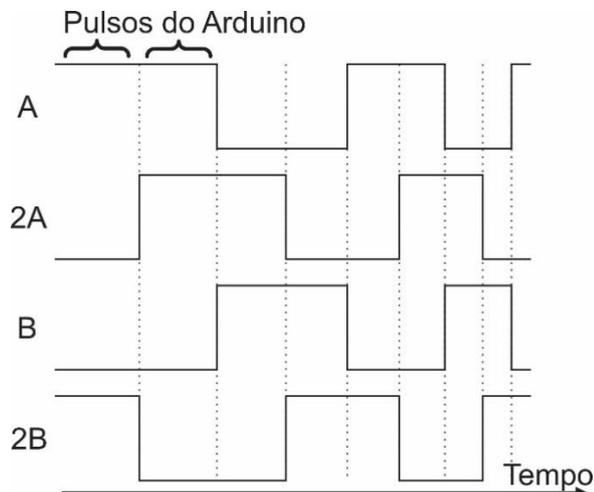
Figura 26 - Esquemático de um motor de passo unipolar de cinco fios



Fonte: próprio autor.

Caso o usuário deseje que o movimento do sistema mecânico seja acelerado, o programa do Arduino utilizará o valor de aceleração inserido para calcular a variação do tamanho desses intervalos de tempo, fazendo-os aumentarem ou diminuírem de acordo com o valor inserido. Caso a velocidade atinja algum valor de máximo ou mínimo a aceleração se torna zero e a velocidade se torna constante até o fim do percurso estabelecido.

Figura 27 - Aceleração do motor de passo



Fonte: próprio autor.

Como só é possível contar intervalos de segundos através de funções preestabelecidas do Arduino, foi necessário criar uma função própria que pudesse contabilizar a passagem do tempo através de intervalos menores, e, portanto, dar mais opções de valores de atraso entre a ativação das fases do motor. Essa função, que pode ser verificada na figura 28, é basicamente um *loop* que fica incrementando uma unidade em uma variável cujo valor inicial é zero. O *loop* é quebrado quando essa variável atinge um valor que corresponde ao tempo desejado, esse valor

é determinado através de uma expressão matemática que foi calibrada para converter valores de tempo em um valor numérico utilizável na função. A expressão está descrita na equação 22, em que *Valor* é o limite que será imposto a variável da função e *Tempo* é o valor de tempo desejado em milissegundos.

$$Valor = \frac{Tempo - 0,004531}{0,002264} \quad (22)$$

Figura 28 - Função que conta o tempo em intervalos menores de um segundo

```
int delay_meu(unsigned long tempo) # Função própria de atraso
{
    # Tempo é o valor numérico que representa o tempo desejado
    int val; # Declaração de variáveis
    unsigned long ccc;
    ccc = 0; # Variável que será o contador

    while(ccc<=tempo) # Loop, até que o valor de Tempo seja atingido
    { val = Serial.read();
      if(val == 'P'){breaker = 1; return;} # Verifica se o processo foi cancelado externamente
      ccc++;} # Soma um no contador
```

Fonte: próprio autor.

O intervalo mínimo de tempo que pode ser medido é aproximadamente 0,12 ms. Isso reduz a limitação do Arduino e dá muito mais valores possíveis de velocidades que o sistema mecânico poderá empregar se comparado com um intervalo mínimo de 1 s a cada passo do motor.

5.9 Limites de velocidade

A velocidade mínima determinada pela programação é de 54 µm/s. Não há verdadeiramente velocidade mínima, no entanto para valores demasiadamente baixos de velocidade o valor numérico que será utilizado na função de atraso pode ficar tão grande que pode ultrapassar o número de dígitos que o Arduino pode usar para representar um número. Dessa forma, foi determinado 54 µm/s.

A velocidade máxima em que o motor consegue girar quando acoplado ao sistema mecânico é 2264 µm/s. Ele consegue manter rotações maiores, mas devido à perda de torque com o aumento da velocidade, não é possível atingir rotações mais elevadas nesse sistema.

5.10 Controle da velocidade

A velocidade do motor é determinada pelo número de passos dados em um intervalo de tempo. O controle disso pode ser feito através do tempo de transição entre a ativação e desativação das fases do motor.

Como o usuário insere um valor de velocidade, o Arduino deve calcular o intervalo de tempo entre cada passo. Sabendo que em 1 mm existem 512 passos, o cálculo é feito de acordo com a equação 23, onde t_i é o tempo de intervalo e v a velocidade inserida pelo usuário em $\mu\text{m/s}$. A velocidade é dividida por mil para ficar em mm/s .

$$t_i = \frac{\left(\frac{1}{512}\right)(\text{mm})}{\frac{v}{1000} \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right)} \quad (23)$$

A equação é levemente alterada para a forma 25, pois o tempo é computado em milissegundos. Para que o Arduino faça a conta mais rapidamente, as operações entre constantes foram realizadas antes de entrarem para o código e o valor da conversão da velocidade é guardado em uma variável v' .

$$v' = \frac{v}{1000} \quad (24)$$

$$t_i = \frac{\left(\frac{1}{512}\right)(\text{mm})}{v' \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right)} = \left(\frac{0,001953125}{v' \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right)}\right) = \frac{1,953125}{v' \left(\frac{\text{mm}}{\text{ms}}\right)} \quad (25)$$

O valor de tempo da equação 25 é mantido ao longo da fabricação dos filmes finos em casos de velocidades constantes. Em casos de movimentos acelerados o valor do intervalo de tempo é corrigido a cada passo através da equação 26 para um aumento constante de velocidade e 27 para um aumento exponencial.

$$t_i = \frac{1,953125(\text{mm})}{v' + at \left(\frac{\text{mm}}{\text{ms}}\right)} \quad (26)$$

$$t_i = \frac{1,953125(\text{mm})}{v' e^{(at)} \left(\frac{\text{mm}}{\text{ms}}\right)} \quad (27)$$

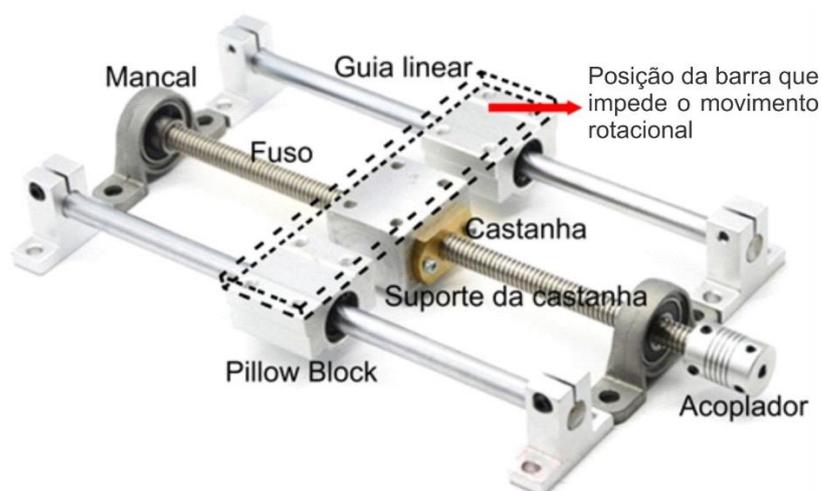
5.11 Sistema mecânico

O sistema mecânico é uma espécie de elevador. É constituído por duas guias lineares com diâmetro de 8 mm fixadas em uma chapa de acrílico plana através de mancais. Entre elas, um fuso trapezoidal, também de 8 mm, está fixado. Na extremidade superior do fuso está fixado um acoplador que se conecta ao motor. Essa conexão é responsável por transmitir a rotação do motor ao fuso e ao mesmo tempo eliminar erros de alinhamento devido a flexibilidade do conector.

Para que a rotação se transforme em movimento vertical, uma porca, chamada de castanha, está rosqueada no fuso e presa a um suporte. Este suporte está parafusado a uma barra que também está parafusada a dois carrinhos, chamados de *pillow blocks*, presos cada um a uma guia linear. Esse arranjo impede a porca de girar quando o fuso entra em rotação, o que a força a realizar um movimento vertical. Esse movimento vertical move o porta-amostras, que fica fixado na barra parafusada. Com esse arranjo, as amostras têm suas posições controladas pelo Arduino quando fixadas no sistema.

Cada passo do motor, informado pelo seu *datasheet*, é de $5,625^\circ/64$ o que dá aproximadamente $0,088^\circ$ por passo. Isso significa que para o motor dar uma volta completa são necessários 4096 passos. Sabendo que o passo do fuso é de 8 mm, o porta-amostras só será deslocado essa distância após uma volta completa do motor, o que significa que o sistema mecânico tem um deslocamento mínimo de aproximadamente 0,002 mm em seu percurso vertical.

Figura 29 - Descrição das partes do sistema mecânico



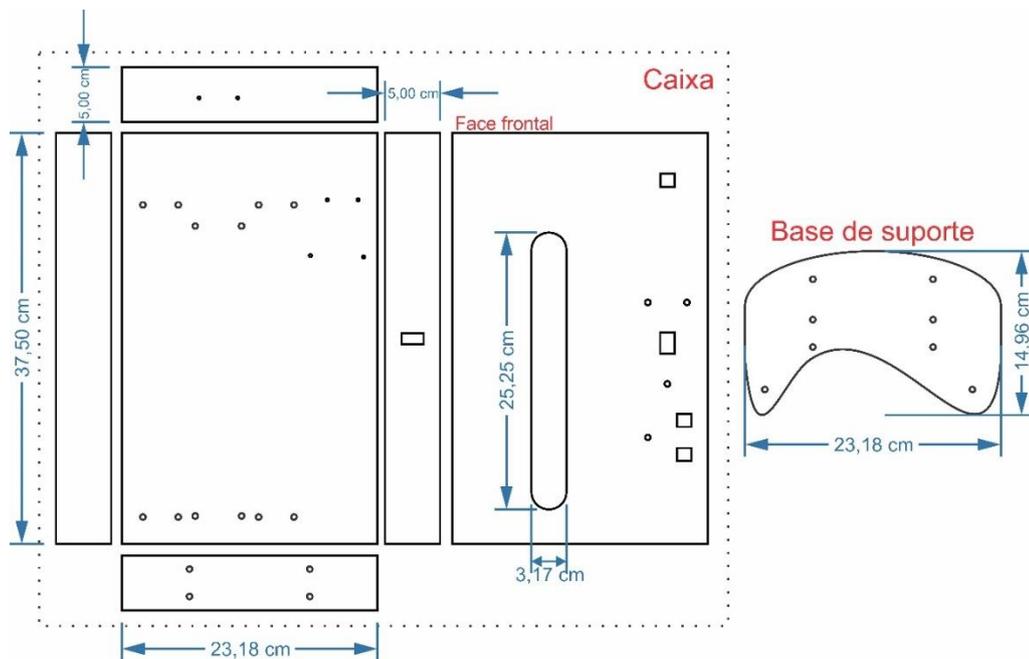
5.12 Caixa

A caixa do dispositivo é onde o sistema eletrônico e mecânico ficam fixados. Foi extremamente necessário que seu projeto tenha sido seguido com exatidão, pois o mal posicionamento das furações por alguns milímetros já seria suficiente para desalinhar o sistema mecânico e provocar travamentos dos movimentos da castanha ou *pillow blocks*. Por esse motivo as facetas da caixa foram cortadas a laser para garantir as especificações de projeto.

Foi utilizado acrílico transparente com espessura de 3 mm para a caixa e 2 mm para a base como material para fabricação.

O projeto pode ser consultado na figura 30.

Figura 30 - Projeto da caixa



Fonte: próprio autor.

É possível notar na peça da base um recuo voltado para o interior dela. Isso foi feito para poder acomodar melhor o recipiente do líquido da deposição caso um porta-amostras curto estiver em uso. O rasgo pode até mesmo facilitar o uso de outros aparelhos em conjunto com o dispositivo, como por exemplo um prato quente que possa eventualmente ser usado em outras deposições do grupo de pesquisa.

5.13 Solução química

A solução utilizada permite a formação de filmes através de processos SOL-GEL. O polímero polivinilpirrolidona (PVP) foi solubilizado em água a fins de formar uma solução aquosa (SOL), respeitando a condição de que o soluto fique suficientemente diluído para evitar que o processo de secagem ocorra antes da deposição.

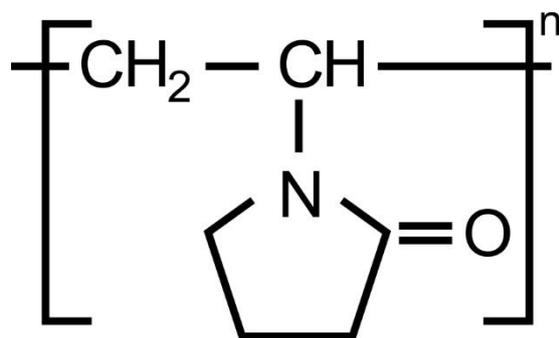
Quando o substrato é retirado da solução, o SOL escoar e é iniciado o processo de formação do filme através da evaporação do solvente em temperatura ambiente ou por aquecimento externo. Isso provoca a secagem do SOL, restando os polímeros, que ao decorrer do processo, formam uma rede (GEL) que recobre a superfície.

Para produzir a solução, foi colocado 20,0000 g de PVP da empresa Sigma-Aldrich em 250 ml de água deionizada. Dessa forma, a concentração da solução é 0,72 mol/L, como indicado no cálculo das equações 28 e 29 abaixo, onde m é a massa acrescentada na água, MM é a massa molecular do monômero, V é o volume de água em litros e M é a concentração da solução em mol/L.

$$M = \frac{m}{MM \times V(L)} \quad (28)$$

$$M = \frac{20}{111,06 \times 0,25} = 0,72 \text{ mol/L} \quad (29)$$

Figura 31 - Polímero do processo: polivinilpirrolidona



Fonte: [15].

5.14 Sistemas de evaporação

Como o solvente utilizado na solução é água, é importante acoplar ao dispositivo um sistema que acelere a evaporação, pois sem ele a solução vai escorrer em demasia do substrato, acarretando em um filme muito fino e por vezes não homogêneo, além de demorar muitas horas para secar.

Foram testados alguns possíveis sistemas de secagem, três deles cumpriram o objetivo e formaram filmes de qualidade, são eles: secagem em caixa térmica com lâmpada, secagem em tubo metálico com cinta térmica enrolada e secagem por secador industrial.

O método do secador industrial funcionou muito bem, mas logo foi descartado, pois necessitava de uma pessoa para operá-lo. Dessa forma foram mantidos e estudados apenas os outros dois.

5.15 Secagem estimulada por lâmpada

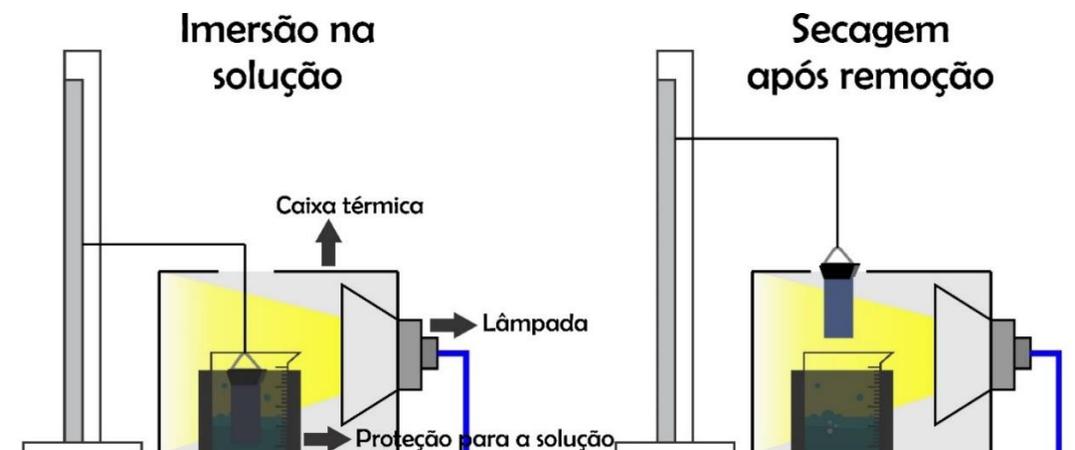
Nesse método, uma caixa foi revestida com um isolante térmico e em uma de suas faces foi feito um corte onde foi encaixada uma lâmpada halógena de 70 w. A solução foi posicionada no centro da caixa e seu recipiente foi protegido por um isolante térmico. Durante uma deposição, o dispositivo mergulha as lâminas na solução dentro da caixa e após remoção deixa os substratos diretamente expostos a luz da lâmpada para secarem.

Esse sistema é muito eficaz, pois as temperaturas dentro da caixa estabilizam após alguns minutos em valores próximos de 105°C, em posições de exposição direta à luz a temperatura estabiliza em torno de 130°C.

Usando essa configuração, foram fabricados filmes homogêneos com espessuras entre 300 nm e 800 nm variando apenas a velocidade de remoção dos substratos.

Como desvantagens, é importante notar o potencial risco de incêndio caso a lâmpada fique ligada por muitas horas e o aquecimento da solução, que mesmo protegida acaba acontecendo, o que causa perda de recursos devido a notável evaporação da mesma após muitas deposições.

Figura 32 - Secagem estimulada por lâmpada



Fonte: próprio autor.

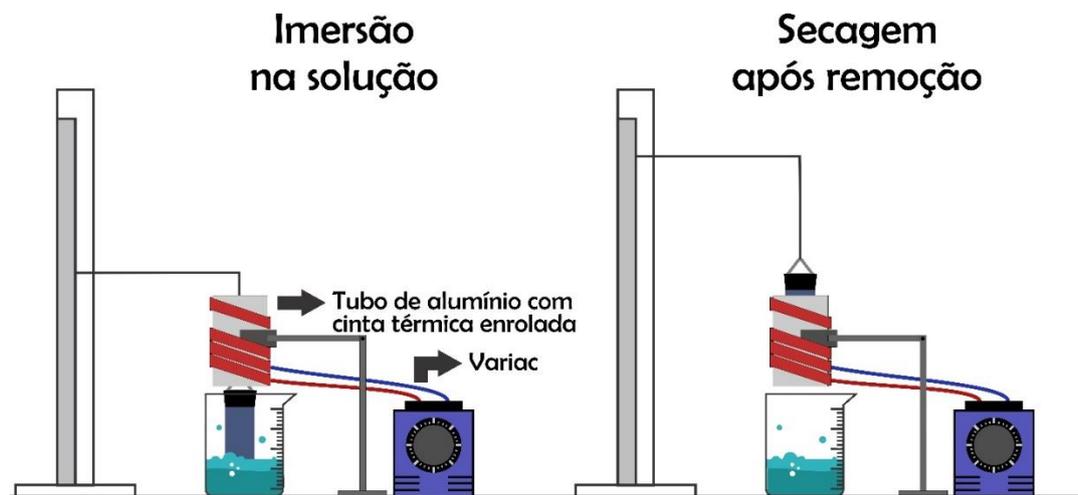
5.16 Secagem dentro de tubo metálico aquecido

Nesse sistema de secagem uma garra prende um tubo de alumínio sobre o recipiente da solução. Uma cinta térmica é enrolada e presa no tubo através de presilhas metálicas e é energizada por um transformador *Variac*. Controlando a tensão no *Variac* é possível controlar a temperatura da cinta e, portanto, do tubo.

O dispositivo conduz as amostras através do tubo durante as deposições, posicionando-as dentro dele para secar, o que faz o sistema de secagem atuar como uma espécie de forno de passagem.

Esse sistema tem a grande vantagem de dar o poder de controle de temperatura para o usuário, no entanto não forma filmes tão espessos quanto os fabricados por exposição direta da luz.

Figura 33 - Secagem dentro de tubo metálico aquecido



Fonte: próprio autor.

6. AVALIAÇÃO DE RESULTADOS

6.1 Resultados gerais

Foram fabricadas mais de cem amostras variando parâmetros e métodos de secagem com o dispositivo. Todas as amostras têm em comum lâminas de vidro de 76 mm x 26 mm e 1 mm de espessura como substrato.

Nas primeiras deposições os filmes passaram por todo o processo usual de *Dip coating*, no entanto o processo de secagem foi feito a temperatura ambiente. Essa condição foi capaz de produzir filmes, porém eles demoravam quase um dia para secar. Nesse tempo o líquido

continuava escoando durante o processo, o que, conseqüentemente, resultou em espessuras tão baixas que não puderam ser determinadas por perfilometria.

Os filmes secos por temperatura ambiente além de apresentarem espessuras finas, muitas vezes também apresentavam defeitos de fabricação, como buracos de diversos tamanhos. Esses problemas desencorajaram esse método de secagem e por isso alternativas foram analisadas.

Em seqüência foram estudados os métodos de secagem descritos no capítulo 5. Eles empregam uma lâmpada ou um tubo aquecido para provocar uma evaporação mais rápida do solvente. Isso faz com que a solução escorra menos, o filme solidifique mais rápido e, conseqüentemente, o dispositivo fabrique filmes mais espessos.

Os filmes fabricados dessa forma têm como características a homogeneidade e a transparência. No entanto, é possível notar uma coloração mínima, de tom levemente amarelado e efeitos leves de iridescência. É visível que possuem maiores espessuras se comparado com os secos a temperatura ambiente.

Por serem mais espessos foi possível caracterizá-los pelas técnicas de análise presentes no capítulo 4 e assim estudar como a variação de parâmetros básicos de deposição afetam as espessuras dos filmes fabricados.

6.2 Grupos de caracterização

As amostras foram separadas em grupos de método de secagem e depois em subgrupos de variação de velocidades do processo e de variação no número de ciclos de deposição. Primeiro os grupos passaram por medidas de perfilometria, os dados gerados por essa técnica forneceram as estimativas necessárias para fazer, posteriormente, medidas por elipsometria, que necessitam de estimativas iniciais para análise.

Separadamente, foi criado um grupo pequeno de amostras com filmes em apenas um dos lados do substrato. As amostras foram fabricadas dessa forma, pois é a condição necessária para fazer análises por curvas envoltórias e por facilitar o uso da lei de Beer-Lambert, técnicas que, posteriormente, analisaram esse grupo. Foi possível fabricar amostras dessa forma aplicando uma proteção em um dos lados do vidro, que foi removida após o processo de secagem.

6.3 Perfilometria e elipsometria dos grupos de variação de velocidade

Foram analisados dois grupos de amostras que variaram a velocidade e mantiveram os outros parâmetros de deposição constantes. Infelizmente as condições climáticas variaram durante a fabricação dos grupos, os valores foram registrados.

Todas as amostras ficaram expostas aos mecanismos de secagem por 120 s, foram banhadas pela solução por 5 s e passaram pelo processo de *Dip Coating* 5 vezes.

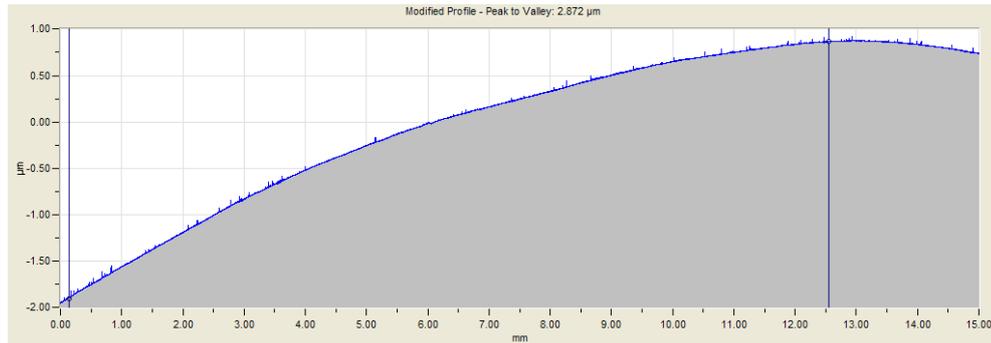
Os grupos estudados foram os de secagem estimulada por luz e secagem em tubo aquecido. Os dados podem ser visualizados nas tabelas e nos gráficos das figuras a seguir, onde também é possível visualizar tentativas de ajuste de uma curva, *fitting*, baseada na equação que descreve o processo analiticamente. Essa equação representa a interação entre os dois regimes de deposição que se manifestam no intervalo de velocidades empregado. Todas as constantes do modelo teórico foram reduzidas para apenas dois valores, como demonstrado na equação 30, deixando como variável apenas a grandeza de velocidade. Na equação, C e D são constantes, h_0 é a espessura e V_0 é a velocidade.

$$h_0 = C \sqrt[3]{V_0^2} + \left(\frac{D}{V_0}\right) \quad (30)$$

Os dados foram gerados por um perfilômetro Ambios XP-2 e por um elipsômetro espectral Sopra GES5E, ambos situados no laboratório Óptica & Laser da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e operados pelos seus membros.

Os valores encontrados pela perfilometria foram usados como estimativas para elipsometria numa tentativa de refino dos dados, pois a perfilometria passou por muitos problemas relacionados a medida. Apesar de o substrato vítreo utilizado parecer plano a olho nu, ele é ondulado. Os picos e vales do vidro influenciam bastante nos resultados das medidas, o que faz a técnica perder exatidão. Isso é exemplificado na figura 34, onde a diferença de altura é de 2,7 μm entre as marcas verticais. Com tamanha variação da altura do substrato, muitas vezes a espessura de uma amostra pode acabar parecendo maior ou menor para a análise.

Figura 34 – Perfilometria das lâminas de vidro utilizadas



Fonte: próprio autor.

Os dados gerados pelas duas técnicas podem ser observados nas tabelas 2 e 3, onde Espessura_P são os valores de espessura encontrados pelo perfilômetro, Espessura_E as espessuras encontradas pelo elipsômetro, Velocidade é a velocidade empregada pelo dispositivo para remoção dos substratos, T_externa é a temperatura ambiente no momento da deposição, Umidade é a umidade do ar no momento da deposição e T_Secagem é a temperatura que a amostra foi submetida no processo de secagem.

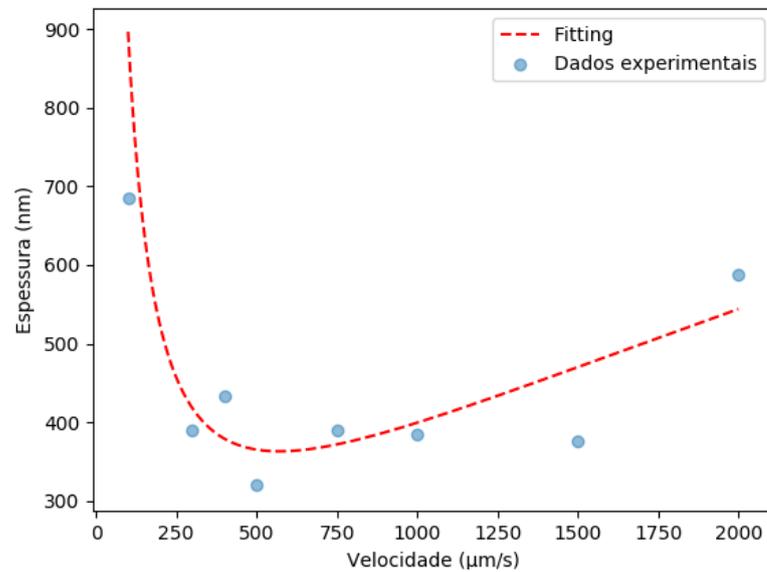
Tabela 2 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem estimulada por luz

Amostra	Espessura_P (nm)	Espessura_E (nm)	Velocidade ($\mu\text{m/s}$)	T_externa ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade (%)	T_Secagem ($^{\circ}\text{C}$)
Luz_V1	591,5	685,735	100	22,1	58	107
Luz_V2	658,5	390,255	300	22,9	48	109
Luz_V3	670,5	432,844	400	21,9	28	120
Luz_V4	371,5	320,519	500	22,1	58	125
Luz_V5	412,5	390,706	750	22,4	46	107
Luz_V6	444,0	384,612	1000	22,1	58	125
Luz_V7	418,0	376,782	1500	22,4	46	107
Luz_V8	904,5	588,486	2000	19,9	48	130

Fonte: próprio autor.

Figura 35 – Espessura vs. velocidade

(Elipsometria, grupo de velocidade, secagem por luz)

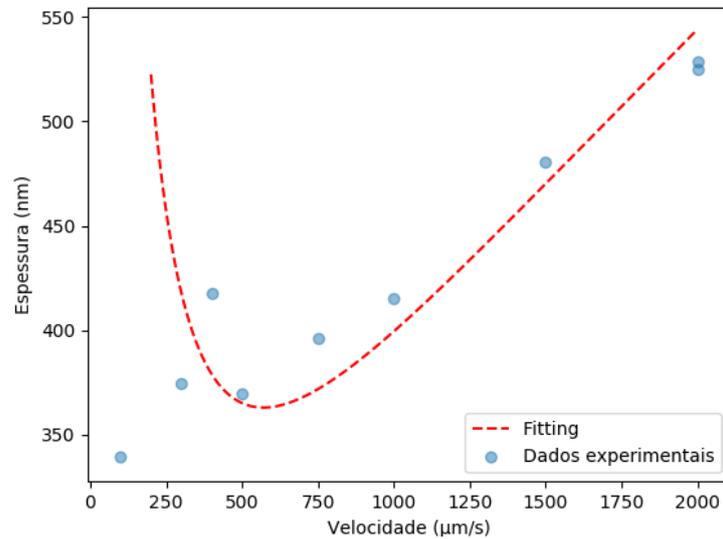


Fonte: próprio autor.

Tabela 3 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem em tubo aquecido a 50°C

Amostra	Espessura_P (nm)	Espessura_E (nm)	Velocidade (µm/s)	T_externa (°C)	Umidade (%)	T_Secagem (°C)
T50_V1	203,5	339,468	100	18,1	34	50,0
T50_V2	93,0	374,785	300	17,8	39	50,5
T50_V3	157,0	417,539	400	17,9	39	50,5
T50_V4	162,0	369,961	500	17,7	39	50,5
T50_V5	246,5	396,422	750	17,7	39	50,5
T50_V6	189,0	415,436	1000	17,9	38	51,0
T50_V7	220,0	480,554	1500	19,1	40	49,5
T50_V8	202,0	528,944	2000	18,8	40	50,0
T50_V9	157,0	525,150	2000	18,0	36	52,5

Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Espessura vs. velocidade**(Elipsometria, grupo de velocidade, secagem em tubo aquecido a 50°C)**

Fonte: próprio autor.

Para medidas variando velocidade no tubo aquecido, foi criado um conjunto de amostras adicional que foi medido apenas por elipsometria. Nesse conjunto a temperatura do tubo foi aumentada para 80°C.

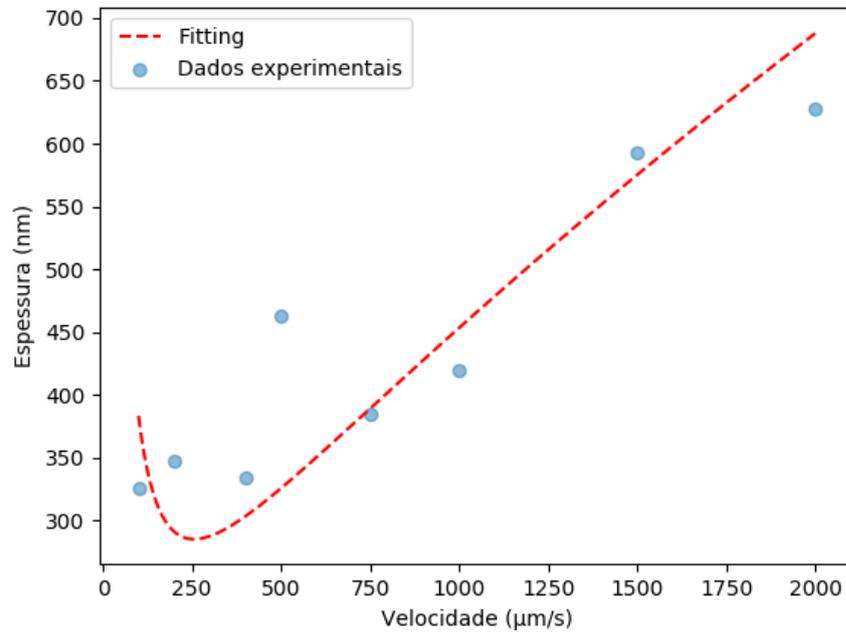
Tabela 4 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de velocidades com secagem em tubo aquecido a 80°C

Amostra	Espessura_E (nm)	Velocidade (μm/s)	T_externa (°C)	Umidade (%)	T_Secagem (°C)
T80_V1	325,957	100	20,1	36	80
T80_V2	347,301	200	20,1	37	80
T80_V3	333,424	400	19,9	39	81
T80_V4	462,952	500	20,1	41	82,5
T80_V5	384,374	750	19,6	39	80,5
T80_V6	419,825	1000	19,7	40	80
T80_V7	592,549	1500	19,6	41	81
T80_V8	628,205	2000	19,4	43	79,5

Fonte: próprio autor.

Figura 37 – Espessura vs. velocidade

(Elipsometria, grupo de velocidade, secagem em tubo aquecido a 80°C)



Fonte: próprio autor.

6.4 Perfilometria e elipsometria dos grupos de variação de ciclos:

Com o objetivo de verificar a espessura final dos filmes a cada ciclo de *Dip coating*, foram fabricados dois grupos de amostras cujo parâmetro variado foi apenas o número de ciclos. Em ambos conjuntos foi identificada uma tendência de crescimento linear da espessura de acordo com o número de vezes que o processo foi executado em cada amostra.

Todas as amostras ficaram expostas aos mecanismos de secagem por 120 s, foram banhadas pela solução por 5 s e foram removidas do banho com velocidade de 2000 μm/s. Novamente as condições do ambiente variaram e foram registradas.

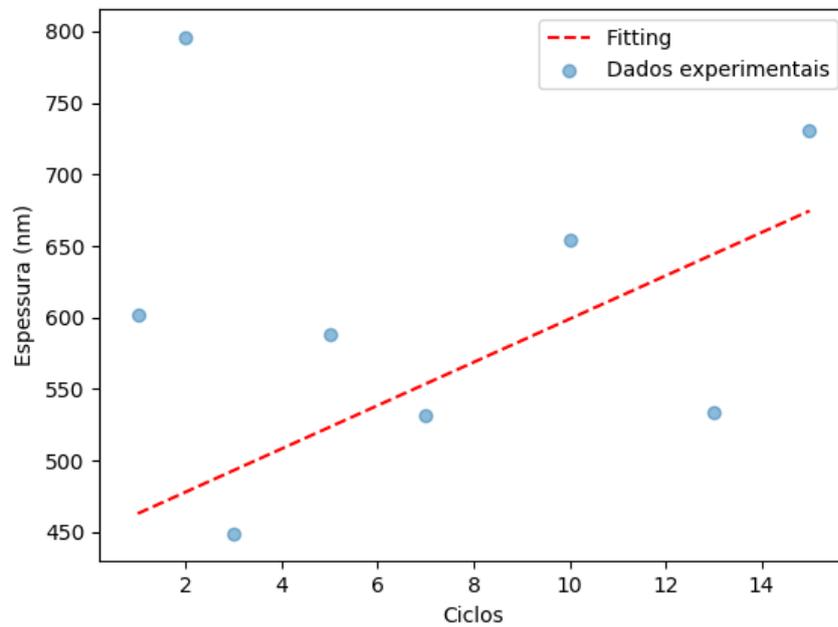
Tabela 5 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de ciclos com secagem estimulada por luz

Amostra	Espessura_P (nm)	Espessura_E (nm)	Ciclos	T_externa (°C)	Umidade (%)	T_Secagem (°C)
Luz_C1	491,0	602,102	1	21,7	59	107
Luz_C2	902,5	795,771	2	19,1	41	120
Luz_C3	556,5	448,932	3	29,9	47	113
Luz_C4	850,0	588,486	5	19,9	48	130
Luz_C5	615,5	531,803	7	23,3	48	114
Luz_C6	1231,0	654,095	10	21,5	60	107
Luz_C7	756,5	533,922	13	22,6	30	116
Luz_C8	1622,5	730,784	15	21,6	60	107

Fonte: próprio autor.

Figura 38 – Espessura vs. ciclos

(Elipsometria, grupo de ciclos, secagem por luz)



Fonte: próprio autor.

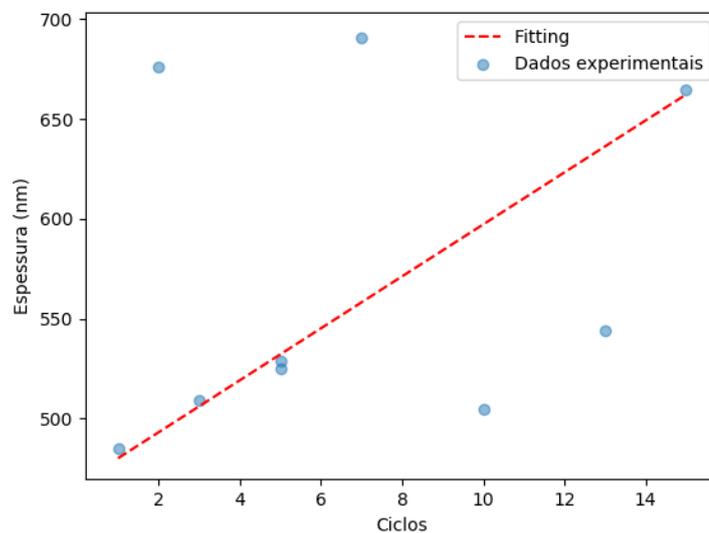
Tabela 6 – Resultados e parâmetros de fabricação do grupo de variação de ciclos com secagem em tubo aquecido a 50°C

Amostra	Espessura_P (nm)	Espessura_E (nm)	Ciclos	T_externa (°C)	Umidade (%)	T_Secagem (°C)
T50_C1	152,5	485,275	1	18,3	37	51,5
T50_C2	188,5	676,301	2	18,3	37	50,5
T50_C3	184,5	508,914	3	18,2	36	51,0
T50_C4	157,0	528,944	5	18,8	40	50,0
T50_C5	202,0	525,15	5	18,0	36	52,5
T50_C6	130,0	690,985	7	17,9	36	50,5
T50_C7	21,0	504,988	10	18,8	38	52,0
T50_C8	163,0	544,302	13	18,5	37	50,5
T50_C9	169,0	664,955	15	18,3	35	50,0

Fonte: próprio autor.

Figura 39 – Espessura vs. ciclos

(Elipsometria, grupo de ciclos, secagem em tubo aquecido a 50°C)



Fonte: próprio autor.

6.5 Análise por curvas envoltórias:

Para esse tipo de análise foram fabricadas três amostras com filmes apenas em um dos lados do substrato. Todas elas foram secas pelo mecanismo que utiliza luz como método de

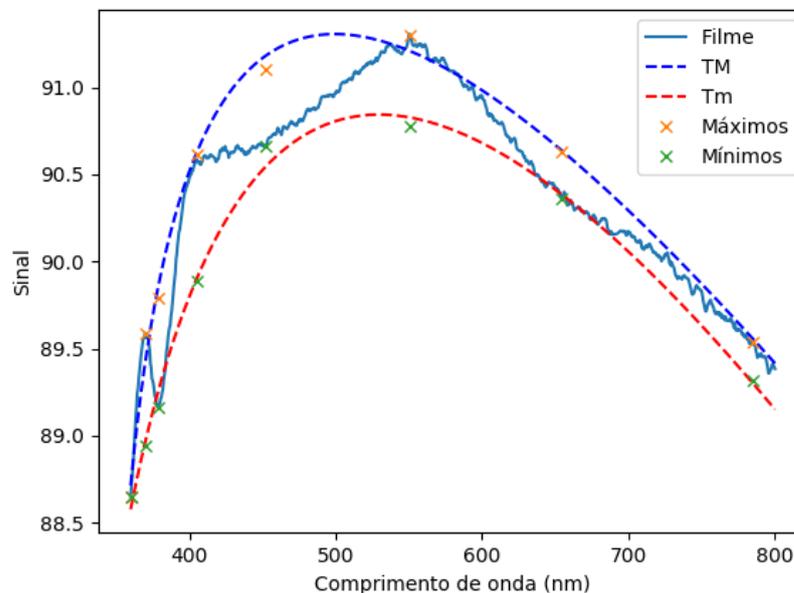
secagem e foram feitas com os mesmos parâmetros, 2000 $\mu\text{m/s}$ de velocidade de remoção do líquido, 120 s de secagem e 5 ciclos de deposição.

Essas amostras passaram por espectrofotometria de transmissão e os resultados foram analisados. Mediante análise foi descoberto que das cinco, apenas duas apresentavam oscilação perceptíveis o suficiente para passarem pelo processo. As demais amostras não apresentaram interferências em seus espectros, muito provavelmente por apresentarem pequenas irregularidades nas suas superfícies.

A análise foi feita seguindo o roteiro matemático descrito na seção 4.3 e limitando-se a faixa de 360 nm a 800 nm de comprimento de onda do espectro de transmissão gerado pelo espectrofotômetro. Foram traçadas as curvas de máximo e mínimo e posteriormente calculados os valores dos índices de refração e espessuras como indicado no processo de cálculo.

Como resultados foram obtidos os valores 616,030 nm para uma amostra e 616,056 nm para a outra. Resultados muito próximos dos encontrados pela elipsometria para amostras fabricadas nessas condições (similares a amostra Luz_V8 da tabela 2, 588,486 nm).

Figura 40 – Espectro de transmissão com curvas envelope desenhadas



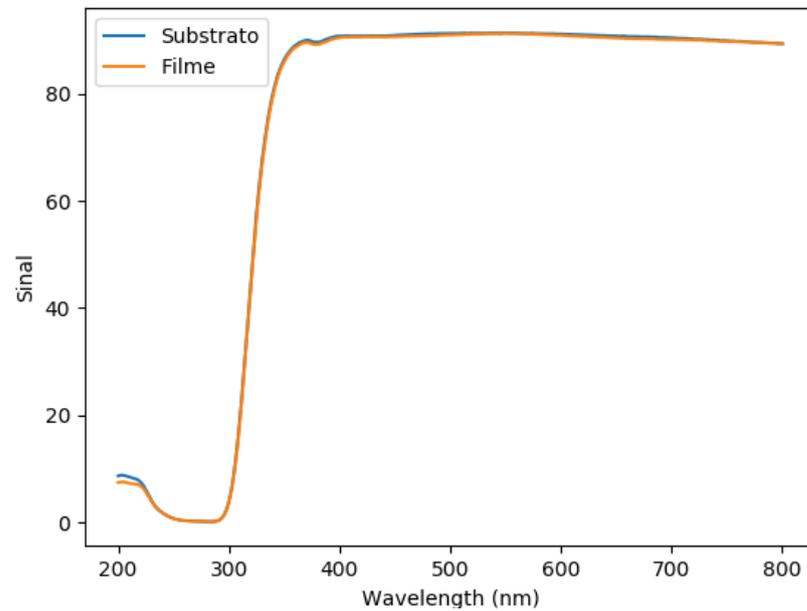
Fonte: próprio autor.

6.6 Análise por Lei de Beer-Lambert:

Para realizar essa análise, foram medidos os espectros de transmissão de três amostras antes e depois das deposições, as mesmas que passaram pela análise das curvas envoltórias. Portanto, continham filmes apenas em um dos lados do substrato.

Foram encontrados espectros como os da figura 41.

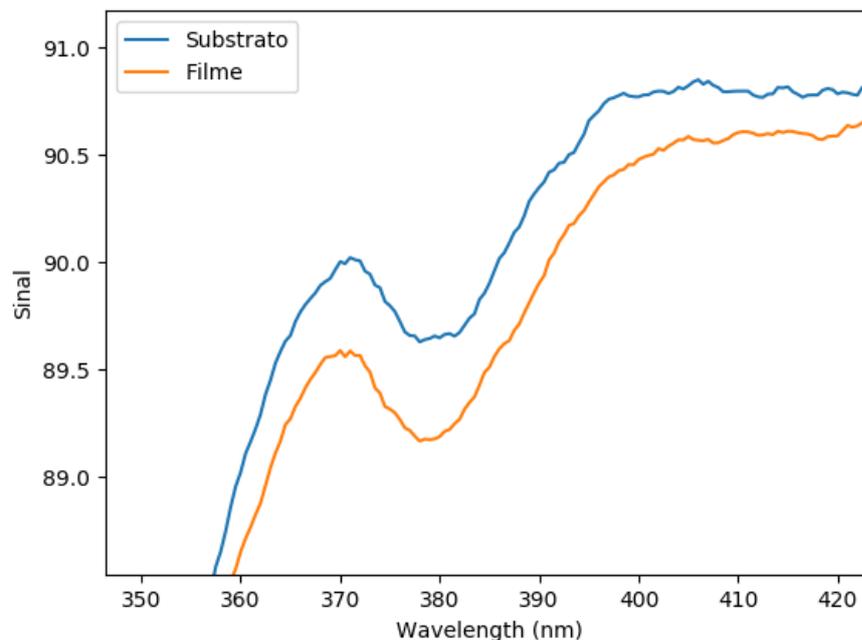
Figura 41 – Espectro de transmissão de substrato puro e substrato com filme



Fonte: próprio autor

Olhando cautelosamente regiões menores do espectro é possível notar uma diferença de intensidades entre os espectros do substrato e do substrato com filme. Essa diferença é o que possibilita a técnica encontrar um valor de espessura para o filme fino.

Figura 42 –Diferença entre espectros (Figura 41 aumentada)



Fonte: próprio autor.

Primeiro o coeficiente de absorção foi determinado pelas amostras que passaram pela análise de curvas envoltórias. Como a espessura delas já tinha sido determinada, foi possível determinar o coeficiente.

O coeficiente encontrado tem o valor de $7,802e-06 \text{ nm}^{-1}$.

No intervalo de 360 nm a 380 nm, foi medida a razão média de I/I_0 , onde I_0 são os valores do espectro do substrato puro e I são os valores do substrato com filme. Relacionando esses valores com a equação 21 da seção 4.4, foram calculadas as espessuras dos filmes finos. Os resultados podem ser vistos na tabela 7, onde Espessura_CE são os valores encontrados pelo método de curvas envoltórias e Espessura_BL são os valores encontrados pela lei de Beer-Lambert.

Tabela 7 – Resultados das técnicas ópticas que utilizam espectrofotometria

Amostra	Espessura_CE (nm)	Espessura_BL (nm)	Velocidade ($\mu\text{m/s}$)	Ciclos	T_externa ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade (%)	T_Secagem ($^{\circ}\text{C}$)
OPT_1	616,056	657,77	2000	5	21,8	47	112
OPT_2	x	457,46	2000	5	21,0	51	130
OPT_3	616,030	612,36	2000	5	21,1	52	100

Fonte: próprio autor.

Os resultados das técnicas estão próximos e são coerentes com os encontrados por elipsometria.

7. PREVISOR DE ESPESSURAS

7.1 Função do previsor

Os parâmetros solicitados ao usuário pelo dispositivo para dar início a uma deposição não dão pistas sobre qual será a espessura do filme a ser fabricado. Somente usuários com experiência previa podem intuir valores através dos dados requisitados.

Para combater isso, uma ferramenta foi criada para orientar futuros usuários. A partir de um banco de dados que contém parâmetros de fabricação e as correspondentes espessuras de filmes finos, o programa calcula a provável espessura quando lhe é fornecido as condições de fabricação.

7.2 Método de previsão:

A previsão do valor é feita através de um algoritmo de *machine learning* chamado *k-nearest neighbors algorithm* (k-NN).

Utilizando a linguagem *Python* e a biblioteca *scikit-learn v0.21.3*, é possível invocar funções que utilizam o algoritmo para fazer previsões através de uma interpolação local dos parâmetros associados aos vizinhos mais próximos no conjunto do banco de dados. [16] O usuário insere os parâmetros de fabricação que deseja estimar que valor de espessura eles gerarão quando usados no processo de fabricação de filmes. As funções leem esses parâmetros, identificam quais valores de espessura têm os parâmetros mais próximos aos indicados e então fazem uma média com esses valores. O resultado da média é a estimativa da espessura.

7.3 O previsor:

O previsor pode ser acessado através da janela principal do programa clicando no botão Simulador de espessura. Esse botão abre uma janela que pode ser vista na figura 43. Nessa janela, o usuário insere os dados de fabricação e o programa se encarrega de calcular e mostrar o valor previsto.

Figura 43 – Previsor de espessuras

Parâmetro	Valor
Velocidade (µm/s):	2000
Tempo de secagem (s):	120
Ciclos (s):	5
Temperatura externa (°C):	18
Humidade do ar (%):	45
Percurso do porta-amostras (mm):	56
Temperatura de secagem (°C):	80

Resultado: 648.214 nm
Solução: Polivinilpirrolidona + água.
Concentração: 0.72 mol/L.

Fonte: próprio autor.

Para testar a acurácia da ferramenta, o banco de dados que ele utiliza foi dividido em duas partes. 70% dos dados foram destinados para serem usados como fonte de informações nas previsões e os 30% restantes foram separados para a realização de testes. Dentro do conjunto de dados de teste, os valores de espessura foram separados e guardados e então foi solicitado que o algoritmo de k-NN fizesse previsões para esse conjunto. Como já eram conhecidos os valores de espessura, foi possível confrontar os valores previstos com os valores que o modelo deveria ter encontrado e mensurar o erro. Através desse passo, também foi possível configurar o algoritmo para fazê-lo utilizar as melhores opções de funcionamento.

A acurácia foi estimada através do coeficiente de determinação (R^2). Os melhores resultados foram obtidos utilizando a média entre os cinco vizinhos mais próximos e implementando a média ponderada por pesos, onde os pesos representavam o valor do inverso da distância entre os parâmetros de fabricação e os parâmetros dos vizinhos.

Com essas configurações, os testes de R^2 resultaram em um valor de 0,825, sendo essa a melhor pontuação obtida.

8. CUSTOS DE PROJETO

8.1 Custos do sistema de controle por computador

Todas as ferramentas utilizadas são disponibilizadas gratuitamente.

8.2 Custos do sistema eletrônico:

Tabela 8 – Custos do sistema eletrônico

Sistema eletrônico	
Descrição	Valor (R\$)
Arduino Uno	29,90
Botões	2,50
Leds	4,00
Cabos simples	4,00
Motor de passo 28BYJ-48 e Stepper Driver ULN2003	24,90
Total	65,30

Fonte: próprio autor.

8.3 Custos do sistema mecânico:

Tabela 9 - Custos do sistema mecânico

Sistema mecânico	
Descrição	Valor (R\$)
Kit fuso trapezoidal 8mm (fuso, castanha, mancais e acoplador)	99,90
Guias lineares 8mm	110,90
Suportes de guias 8mm	39,60
Pillow blocks	41,80
Case para castanha	42,90
Total	335,10

Fonte: próprio autor.

8.4 Custos da caixa do dispositivo:

Tabela 10 - Custos de montagem da caixa

Sistema mecânico	
Descrição	Valor (R\$)
Facetas da caixa de acrílico	70,00
Base de acrílico	25,00
Parafusos	7,50
Cola de acrílico	5,00
Total	107,50

Fonte: próprio autor.

8.5 Custos dos materiais para deposição:

Tabela 11 - Custos dos materiais de deposição

Materiais para deposição	
Descrição	Valor (R\$)
Lâminas de vidro	50,00
Polímeros para solução	190,00
Total	240,00

Fonte: próprio autor.

8.6 Custos dos equipamentos para medição de espessura:

Todos os equipamentos que serão utilizados estão disponíveis nos laboratórios do Instituto de Física e com uso gratuito para usuários vinculados a universidade.

8.7 Total de custos:

Tabela 12 – Total de custos

Custos de execução	
Descrição	Valor (R\$)
Sistema de controle	0,00
Sistema eletrônico	65,30
Sistema mecânico	335,10
Caixa do dispositivo	107,50
Materiais para deposição	240,00
Equipamentos de medição	0,00
Total gasto no projeto	747,90

Fonte: próprio autor.

O montante de dinheiro investido no projeto foi de R\$ 747,90. No entanto, subtraindo o valor dos materiais de deposição do valor final obtemos a quantia total gasta diretamente no dispositivo, que foi de R\$ 507,90.

Considerando, então, que o valor total para a construção do dispositivo foi de R\$ 507,90 e que, na data em que este trabalho foi escrito, um equipamento para esta função custa, no mínimo, R\$ 5000,00, este projeto economizou para os cofres públicos um valor próximo de R\$ 4500,00.

9. CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho, um dispositivo foi pensado, projetado, desenvolvido e como resultado final deu origem a um novo equipamento para a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, local onde permanecerá à disposição dos pesquisadores.

O dispositivo foi projeto com o intuito de ser útil e funcional para as práticas laboratoriais e cumpre com todos os objetivos estabelecidos pelo Laboratório de Espectroscopia de Elétrons. O dispositivo criado é capaz de executar todo roteiro de deposição sem a presença de um usuário, apresenta todas as funcionalidades requisitadas e através dele é possível fabricar filmes homogêneos de polivinilpirrolidona com estimativas dos resultados finais antes das fabricações. Todo o trabalho foi feito dentro do orçamento e métodos de fabricação disponíveis e o resultado obtido é competitivo com um equipamento comercial.

Os filmes fabricados apresentaram espessuras entre 300 nm e 800 nm. No entanto esse não é um intervalo de limitação do dispositivo, pois alterando as condições de fabricação é possível produzir filmes mais ou menos espessos.

Foi possível superar as dificuldades de caracterização, principalmente causadas por imperfeições dos substratos e a baixa absorção de luz pelos filmes. O presente trabalho apresentou quatro formas possíveis de caracterização que utilizam apenas a infraestrutura disponibilizada no IF-UFRGS. A metodologia utilizada e os resultados obtidos poderão servir de base para a análise de futuras amostras com filmes finos poliméricos.

10. BIBLIOGRAFIA

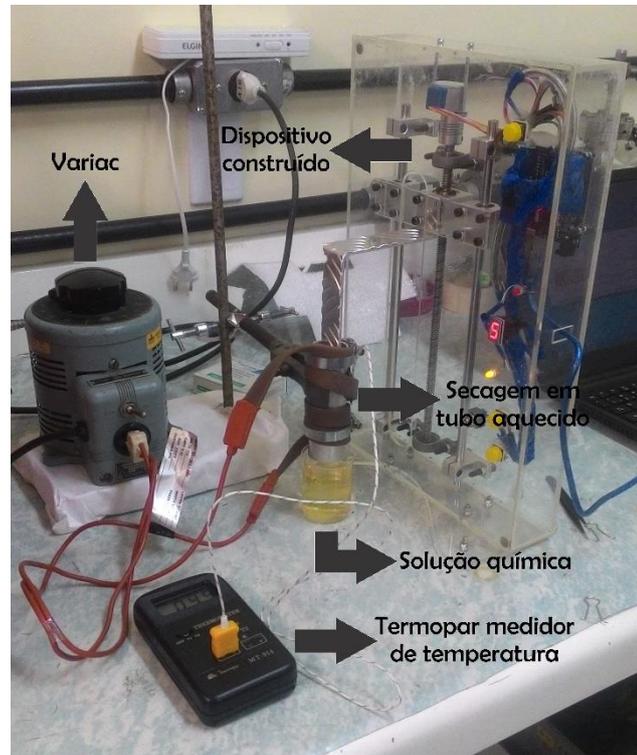
- [1] Grosso, David. (2011). How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J. Mater. Chem.* 21. 17033-17038. 10.1039/C1JM12837J.
- [2] Brinker, C Jeffrey. “Chapter 10 Dip Coating.” (2013).
- [3] Scriven, L. (1988). Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*, 121, 717. doi:10.1557/PROC-121-717.
- [4] Ossila - Dip Coating Theory: Film Thickness, Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness>, acesso em 18/10/2019.
- [5] Nanoscience Instruments - Stylus Profilometry. Disponível em: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/stylus/>, acesso em 31/10/2019.
- [6] Maissel, L. I.; Glang, R.; *Handbook of Thin Film Technology*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [7] Mauricio Massazumi Oka - Elipsometria. Disponível em: <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/Elipsometria.pdf>, acesso em 01/09/2019.
- [8] Barreto, B. J.; *Técnica polarimétrica espectral como ferramenta complementar à elipsometria de filmes finos dielétricos isotrópicos e homogêneos*. Porto Alegre, 2012.
- [9] Swanepoel, R. (1983) Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16, 1214-1218.
- [10] Diodes incorporated - *Stepper driver*. Disponível em: <https://www.diodes.com/assets/Datasheets/ULN200xA.pdf>, acesso em 21/02/2019.
- [11] WAYJUN TECHNOLOGY - *Segment Digit LED Display*. Disponível em: <https://e-radionica.com/productdata/LD3361BS.pdf>, acesso em 10/08/2019.
- [12] ARDUINO - What is Arduino? Disponível em: <https://www.arduino.cc/en/guide/introduction>, acesso em 21/02/2019.
- [13] National Instruments - *Stepper motor*. Disponível em: <http://www.ni.com/white-paper/14876/en/>, acesso em 19/02/2019.

- [14] Mercado livre - Figura de eixo linear. Disponível em: https://http2.mlstatic.com/kit-eixo-linear-500x8mm-fuso-mancal-pillow-suporte-D_NQ_NP_974313-MLB26359445981_112017-O.webp, acesso em 21/02/2019.
- [15] Wikipédia - Polivinilpirrolidona. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Polivinilpirrolidona>, acesso em 21/02/2019.
- [16] Scikit-learn developers – *K-Neighbors Regressor*. Disponível em: <https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neighbors.KNeighborsRegressor.html>, acesso em 16/11/2019.

11. APÊNDICE

Apêndice A - Imagem do sistema funcionando

Figura 44 – Sistema em operação



Fonte: próprio autor.

Apêndice B - Código do sistema de controle e interface gráfica (Linguagem *python*)

Devido ao fato do código final ter mais de 1300 linhas, para não estender demasiadamente esse trabalho o programa está disponibilizado no seguinte endereço:

<https://github.com/Cbeltrami/TDEFII>

O programa se encontra dentro da pasta “Código para computador”.

Apêndice C - Código inserido no Arduino (Linguagem C)

Por razão semelhante a do apêndice B, o código usado no Arduino se encontra no seguinte endereço: <https://github.com/Cbeltrami/TDEFII>

O programa se encontra dentro da pasta “Código para Arduino”.