

FILMES DE TITÂNIO-SILÍCIO PREPARADOS POR “SPIN” E “DIP-COATING”

Eduardo J. Nassar* e Katia J. Ciuffi

Universidade de Franca, CP 82, 14404-600 Franca - SP

Rogéria R. Gonçalves, Younes Messaddeq e Sidney J. L. Ribeiro

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Recebido em 21/8/02; aceito em 26/2/03

TITANIUM-SILICON FILMS PREPARED BY SPIN AND DIP-COATING. The conditions for the preparation of luminescent materials, consisting of Eu^{3+} ions entrapped in a titanium matrix, in the forma of a thin film, using the sol-gel process, are described. The films were obtained from sols prepared with TEOS and TEOT, in the presence of acetylacetone as the hydrolysis-retarding agent, using the dip-coating and spin-coating techniques. The influence of these techniques on the films based on titanium and silicon are presented. The Eu^{3+} was used as a luminescent probe. The films have been characterized by luminescence, reflection and transmittance. The thickness of the films could be related to the preparation procedure. Transparent thin films have been prepared by dip-coating technique.

Keywords: sol-gel; europium III; wave guides.

INTRODUÇÃO

A importância do processo sol-gel está baseada em uma variedade de aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Precursores de uma série de materiais tais como fibras, filmes finos e vidros podem ser preparados utilizando-se esta técnica. Em especial, filmes finos têm atraído a atenção devido à formação de poros em sua estrutura, os quais podem originar sensores químicos e membranas seletivas¹⁻³. A preparação de óxidos através do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânicas de alcóxidos de diferentes metais⁴⁻⁷. Uma solução do precursor molecular é convertida por uma reação química em um sol ou um gel que, ao secar, resulta em material sólido. Isto permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química. Além disso, podem ser obtidos filmes ou fibras diretamente de sóis ou géis utilizando-se das técnicas como “dip-coating, spin-coating, spray-drying”⁸.

Materiais com aplicações ópticas podem ser produzidos com uma alta qualidade óptica e índice de refração adequado a um preço muito competitivo, comparado a outras tecnologias. Vidros de vários tipos são candidatos naturais para tais aplicações, considerando que o processo sintético sol-gel é muito atraente tecnologicamente⁹.

Filmes de titânio têm sido estudados principalmente devido às suas propriedades anti-reflexiva e índice de refração¹⁰⁻¹². A preparação a partir de alcóxidos de titânio apresenta algumas dificuldades, principalmente pela rápida hidrólise sofrida quando em contato com a umidade atmosférica. Agentes estabilizantes têm sido utilizados para retardar a hidrólise desses alcóxidos¹³.

As propriedades luminescentes de Eu^{3+} são devidas às transições eletrônicas no orbital $4f^6$ incompleto, o que possibilita o uso desses elementos como sonda estrutural em vários sistemas¹⁴⁻¹⁷.

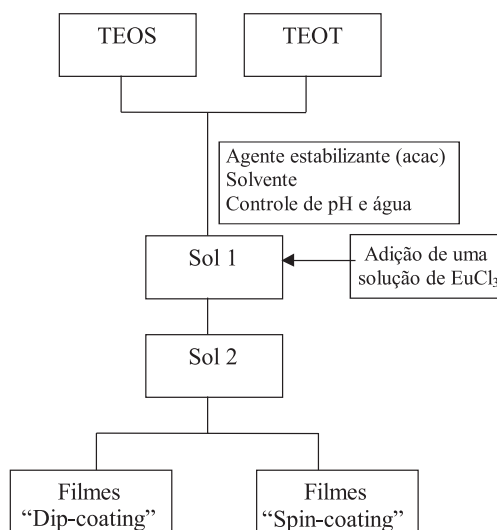
Neste trabalho descrevemos os resultados obtidos na preparação de filmes à base de titânio preparados pelas técnicas de deposição “spin” e “dip-coating”. Os filmes foram obtidos a partir de sóis está-

veis preparados com tetraetilortotitanato (TEOT) e tetraetilortosilicato (TEOS), usando acetilacetona (acac) como agente estabilizante para o alcóxido de titânio. O íon Eu^{3+} foi incorporado aos sóis e utilizados como sonda luminescente. Os filmes foram caracterizados por transmissão, reflexão e espectroscopia luminescente.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Os sóis de Ti-Si foram preparados usando tetraetilortosilicato (TEOS), tetraetilortotitanato (TEOT), 2,4-pentanodiona (acac) e solução etanólica de cloreto de európio (EuCl_3). A razão molar 1:1:x:0,1 onde $x = 1, 2, 3$ e 4, correspondendo às concentrações em mol/L 0,1:0,1:x:0,01 onde $x = 0,1; 0,2; 0,3$ e 0,4 mol/L. O TEOS e o TEOT foram dissolvidos em etanol seco contendo acac, nas proporções descritas acima. A solução resultante foi homogeneizada em ultrassom por 30 min. Preparou-se quatro sóis variando-se a quantidade de acac e obteve-se uma solução final amarela transparente.



*e-mail: ejnassar@unifran.br

Deposição dos filmes

Utilizaram-se de duas técnicas de deposição, “spin” e “dip-coating”. Os filmes foram depositados sobre os substratos devidamente limpos, primeiramente foram lavados com uma solução de sabão, enxaguados com água tri-distilada e imersa em etanol, seguindo de nova enxaguada e secos a 200 °C por 30 min. Utilizou-se lâminas de vidro BK270. A técnica de “dip-coating” pode ser representada pela Figura 1. Os substratos foram imersos no sol de Ti-Si-acac-Eu III a uma velocidade de 100 mm/min. Utilizou-se uma Bomba de Seringa Microprocessada Modelo MQBSG 1/302 Controlador MQCT 2000 – MP para a deposição dos filmes.

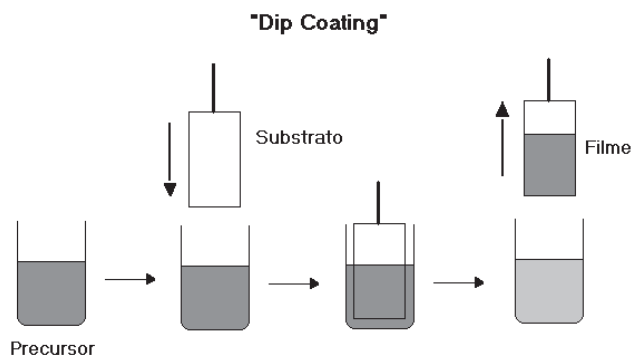


Figura 1. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”

O método de “spin-coating” (Figura 2) resume-se em depositar gotas da solução inicial do alcóxido sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente. Os filmes foram preparados em um “Spin coater model P6700, Speedline Technologies A Cookson Eletronics Company”.

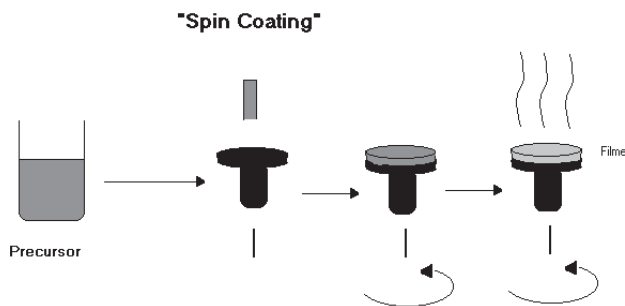


Figura 2. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”

Caracterização

Espectroscopia eletrônica de excitação e emissão

Os espectros de excitação e de emissão para os filmes foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX, Fluorolog F212I com lâmpada de Xenônio contínua de 450W como fonte de radiação, monocromador duplo SPEX modelo 1680 e fotomultiplicadora R928 Hamatsu. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Condições experimentais

As amostras sólidas foram colocadas diretamente no suporte para que as medidas fossem obtidas no modo FF (Front Face, 22,5° entre a excitação e a emissão). As fendas de excitação (f_{exc}) e de emissão (f_{em}) variaram entre 1,0 e 0,5 mm, correspondendo a uma largura de banda de 1,70 e 0,85 nm. Os espectros foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada e do sistema de detecção.

Medidas cinéticas de fotoluminescência

Utilizou-se o espectrofluorímetro SPEX, Fluorolog 212I com um acessório de fosforimetria acoplado, fosforímetro SPEX modelo 1934D e lâmpada pulsada de Xenônio (5J/ 3 s de largura de pulso). As fendas de entrada e saída de luz foram maiores ou iguais a 2,0 mm.

Espectros de transmissão e reflexão

Nas medidas foi utilizado o espectrofotômetro Cary 5E UV-Vis-IR spectrometer-Varian. Para as medidas de reflectância foi utilizado um espelho de MgF_2 para aumentar o sinal e acessório para reflectância.

Medidas de espessura

As espessuras dos filmes foram realizadas em um perfilômetro “Tencor P10”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes de Si-Ti com acetilacetona apresentam boa transparência e diferentes espessuras, dependendo da técnica utilizada na deposição do filme. Na Tabela 1 são mostradas as composições dos sóis em mols.

Tabela 1. Composição dos sóis em número de mols

Amostra	Si	Ti	Acetilacetona	Európio	Água	Etanol
1	1,1	1,0	0,5	0,1	0,7	4,5
2	1,1	1,0	1,0	0,1	0,7	4,5
3	1,1	1,0	1,5	0,1	0,7	4,5
4	1,1	1,0	2,0	0,1	0,7	4,5

Na Tabela 2 são mostradas as espessuras dos filmes depositados por “spin” e “dip-coating”. As espessuras dos filmes utilizando a mesma técnica não sofreram grandes variações, porém ao compararmos as duas técnicas observa-se uma variação na espessura. Para a técnica de “spin-coating”, só não foi possível obter o filme da amostra 1, pois o sol gelificou. Essa gelificação pode ser atribuída a um contato do sol com a umidade do ar, proporcionando a polimerização dos alcóxidos. A amostra 4 por “dip-coating” mostra uma variação em relação a espessura dos outros filmes. Notou-se que o depósito por “spin” produziu filmes mais espessos.

Tabela 2. Espessuras dos filmes depositados por “spin” e “dip-coating”

Amostra	“Spin-coating”	“Dip-coating”
1	Gelificou	390 nm
2	1,0-1,5 μm	400 nm
3	1,1-1,3 μm	400 nm
4	1,0-1,2 μm	215 nm

O acompanhamento dos espectros de emissão e excitação durante o processamento dos materiais permite a monitoração das va-

riações da simetria local desses íons e sua relação com a morfologia dos filmes.

Através dos espectros de transmissão observou-se boa transparência para os filmes na região entre 500 e 2700 nm, com uma transmitância para os filmes depositados por “dip-coating” acima de 90%. Já para os filmes depositados por “spin” (filmes 3 e 4) a transmitância fica em torno de 80%. Este fato pode ser atribuído à espessura dos filmes.

As Figuras 3 e 5 apresentam a espessura dos filmes em função da razão molar acac/Ti .

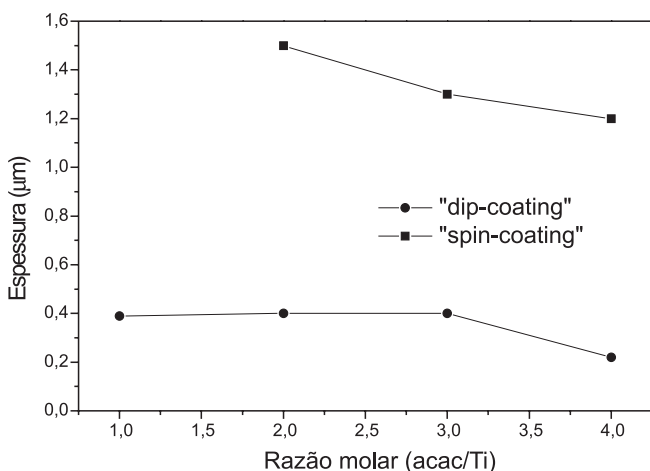


Figura 3. Espessura dos filmes de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ dopados com Eu III obtidos pelos diferentes processos (“spin” e “dip-coating”) em função da concentração molar (acac/Ti)

Nota-se que, independente da razão molar, os filmes obtidos pela técnica de “spin-coating” apresentam maior espessura com relação à técnica de “dip-coating”.

Em um átomo ou íon, há várias maneiras de se arranjar os elétrons de acordo com seus números quânticos dos momentos angulares de spin e orbitais. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas em níveis discretos, caracterizados pelo número quântico L (0, 1, 2, 3,... correspondente às letras S, P, D, F, ...), o número quântico de momento angular total de spin S e o número quântico de momento angular total J , resultando nos níveis espectroscópicos $2S+1L_J$, com degenerescência $2J+1$. A multiplicidade de spin dos estados eletrônicos assume valores $2S+1$, onde S é o valor absoluto da soma algébrica dos spins dos elétrons individuais. As transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ apresentam caráter de dipolo magnético ($\Delta J = 0 \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$) e/ou elétrico ($\Delta J = 2, 4, 6, 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$). As transições eletrônicas são definidas pelas regras de seleção. Multiplicidade de spin, a transição só é permitida se as multiplicidades de spin forem idênticas. A variação do número quântico J deve ser 0 ou ± 1 e a transição só será permitida se o símbolo do estado variar em 1 unidade ($S \rightarrow P$)^{18,19}.

Na Figura 4 são apresentados os espectros de emissão do íon Eu III dopado no filme de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Os espectros mostram as bandas correspondentes às transições características do íon a partir do seu estado excitado 5D_0 para o estado fundamental 7F_J ($J = 0, 1, 2$ e 3). Os espectros sugerem ambientes semelhantes para o íon nos filmes preparados pelos diferentes métodos de deposição. A presença da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que o íon Eu^{3+} se encontra em ambiente que não possui centro de inversão²⁰. Os espectros apresentam alargamentos homogêneos das bandas de emissão, indicando sistemas amorfos²¹.

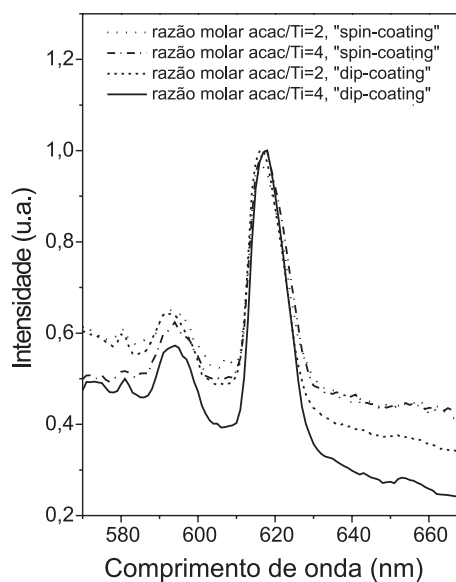


Figura 4. Espectro de emissão do Eu III dopado nos filmes de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ depositados por “dip” e “spin-coating”

A banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de caráter dipolo magnético e não é sensível ao sítio de simetria, a intensidade não é fortemente dependente do ambiente do íon. Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é principalmente de natureza dipolo elétrico e é hipersensitiva ao ambiente. A razão de intensidade dessas transições pode ser usada como um indicativo do sítio de simetria do íon Eu III ²².

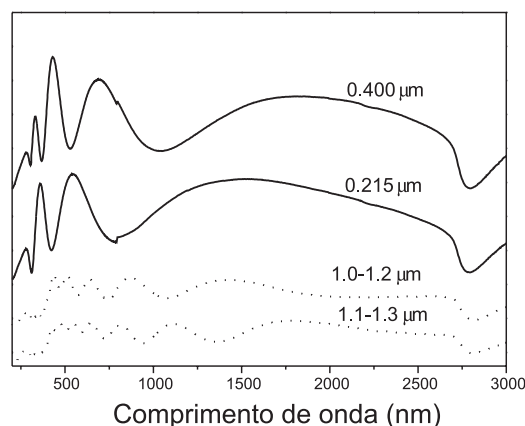


Figura 5. Espectro de refletância do Eu III dopado nos filmes finos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ depositados por “dip” e “spin-coating”, na razão molar acac/Ti 2 ou 4

Os filmes de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ foram obtidos a partir de sóis estáveis preparados a partir do tetraetilortotitanato (TEOT) e tetraetilortosilicato (TEOS). A utilização de acetilacetona (acac) como agente estabilizante foi investigada e observou-se um longo tempo de gelificação com o aumento da quantidade de beta-dicetona.

CONCLUSÃO

Através do processo sol-gel notamos que podemos unir dois tipos de óxidos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), os quais possuem características diferentes, tais como estrutura, reatividade, etc. e, unindo-os, poderemos obter materiais com novas propriedades.

Devido à alta eletropositividade do titânio, o precursor alcóxido sofre hidrólise apenas em contato com a umidade relativa do ar, o que impossibilita a obtenção de filmes transparentes, os quais podem ser utilizados aproveitando as propriedades desse metal. Com a utilização da acetilacetona, pode-se controlar a hidrólise e obter filmes transparentes com aplicações ópticas.

As duas técnicas de obtenção de filmes possibilitam o controle da espessura. Outros fatores que podem determinar a espessura dos filmes são concentração dos reagentes, velocidade de deposição, solvente e umidade atmosférica.

REFERÊNCIAS

1. Leray, I.; Vernières, M.-C.; -Charreton, C. B.; *Sens. Actuators, B* **1999**, *54*, 243.
2. Lobnik, A.; Oehme, I.; Murkovic, I.; Wolfbeis, O. S.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *367*, 159.
3. D'Amico, A.; Natale, C. D.; Paolesse, R.; Macagnano, A.; Mantini, A.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 209.
4. Corriu, R. P. J.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1421.
5. Nassar, E. J.; Gonçalves, R. R.; Ferrari, M.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 221.
6. Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 27.
7. de Lima, O. J.; de Aguirre, D. P.; de Oliveira, D. C.; da Silva, M. A.; Mello, C.; Leite, C. A. P.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2476.
8. Livage, J.; *Mater. Forum* **1994**, *152-153*, 43.
9. Haruvy, Y.; Gilath, E.; Maniewicz, M.; Eisenberg, N.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2604.
10. Reisfeld, R.; Berman, E.; Zelner, M.; Patra, A.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *300-301*, 147.
11. Sorek, Y.; Reisfeld, R.; Finkelstein, R.; Ruschin, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1169.
12. Sorek, Y.; Zevin, M.; Reisfeld, R.; Hurvits, T.; Ruschin, S.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 670.
13. Vivar, J. M.; Serna, R. M.; Lara, J. G.; Gaviño, R.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 235.
14. Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *247*, 120.
15. Ciuffi, K. J.; de Lima, O. J.; Sacco, H. C.; Nassar, E. J.; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *304*, 126.
16. Nassar, E. J.; Serra, O. A.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *74*, 19.
17. Nassar, E. J.; Serra, O. A.; Calefi, P. S.; Manso, C. M. C. P.; Neri, C. R.; *Mater. Res.* **2001**, *4*, 18.
18. Chris J. J. Em *A Química do Elementos dos Blocos d e f*; Bookman: Porto Alegre, 2002.
19. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L.; *Basic Inorganic Chemistry*; 2nd ed., Wiles & Sons: New York, 1987.
20. Ribeiro, S. J. L.; Dahmouche, K.; Ribeiro, C. A.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1999**, *13*, 427.
21. Reisfeld, R.; Zelner, M.; Patra, A.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *300-301*, 147.
22. Reisfeld, R.; *Struct. Bond.* **1973**, *13*, 53.